

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADEMIR ZIMMERMANN

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE CONTENDO
HIDROXISSAIS E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM
ÂNIONS CLORETO E CORANTES AZO**

CURITIBA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADEMIR ZIMMERMANN

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE CONTENDO
HIDROXISSAIS E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM
ÂNIONS CLORETO E CORANTES AZO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Curitiba

2014

Z73c

Zimmermann, Ademir

Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânios cloreto e corantes azo / Ademir Zimmermann. – Curitiba, 2014.

141f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Fernando Wypych.

Bibliografia: p. 120-130.

1. Compósitos poliméricos. 2. Hidróxidos. 3. Corantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 620.192

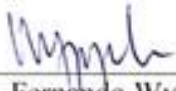



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

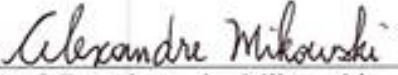
Aos quatorze dias do mês de fevereiro de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quinquagésima nona defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Fauze Jacó Anaissi (UNICENTRO), Alexandre Mikowski (UFSC), Marilda Munaro (LACTEC), Lucimara S. Roman (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ADEMIR ZIMMERMANN** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE CONTENDO HIDROXISSAIS E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CLORETO E CORANTES AZO.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

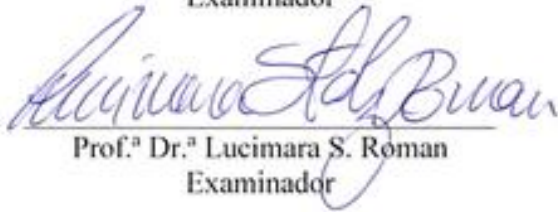
Curitiba, 14 de fevereiro de 2014.


Prof. Dr. Fernando Wypych
Orientador


Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Examinador


Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Examinador


Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Examinador


Prof.^a Dr.^a Lucimara S. Roman
Examinador

Dedico este trabalho a meus pais
Anilso (in memorium), Ilse, minha
esposa Rosmari, meus filhos Phelip e
Susan.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pela vida e por tudo que tem permitido realizar nela;

Ao Professor Dr. Fernando Wypych, pela amizade, orientação, ensinamentos e todos os encaminhamentos pessoais e profissionais;

A minha família (esposa Rosmari e filhos Phelip e Susan), pela compreensão, paciência, aceitação da distância durante toda esta etapa de aperfeiçoamento;

As professoras Dra. Claudia Marino Zarbin e Lucimara Stolz Roman pelo aceite na banca do exame de qualificação;

A todos os irmãos, que mesmo a distância, prestou seus apoios, palavras de alívio e consolo durante todo o tempo de estudos teóricos e práticos;

Aos colegas do Laboratório de Química de Materiais Avançados, pelas trocas de informações: Rafael Marangoni, Antônio Marangon, Swami Arêa, Ana Cristina Trindade Cursino, Leandro Zatta, Fábio da Silva Lisboa, Aline Hara, Marlon Luiz Neves da Silva, Eduardo Paiva, Silvia Jaerger, Natália Alevato Galli, Ketlin Cristina Mancinelli, Roger Borges, Vicente Lira Kupfer, Valentin da Silva.

A todos os professores do Departamento de Química que participaram direto e/ou indiretamente da minha formação profissional;

A todos os funcionários do Departamento de Química: Rogério Milani, Selma Valquíria, Antônio Sergio Diel, Nara, Ivono, Marcelino, os demais pelo convívio, amizade e bons diálogos em momentos difíceis;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE pela oportunidade de realização deste trabalho de aperfeiçoamento;

Aos colegas do departamento de manutenção Gerson e Joelson pelos consertos dos equipamentos que apresentavam falhas, acessórios e adaptações necessárias;

A secretaria do programa de Pós-Graduação, Edson, Guilherme, Sara e Claudia pelos prontos e rápidos atendimentos prestados quando das necessidades;

Ao hialotécnico Paulo Andrade pelos encaminhamentos e vidrarias científicas produzidas para realização deste trabalho;

Ao pessoal da Microscopia Eletrônica de Varredura, pelas análises e ajuda prestada na metodologia até finalização das mesmas;

Ao (LORXI – Departamento de Física) pela disponibilização do difratômetro de raios X durante falha no funcionamento do equipamento do departamento de Química.

Ao laboratório de Biopolímeros, prof. Dr. Rilton, alunos Caroline e Guilherme pelo uso e auxílio nas análises de tensão superficial e cálculo de energia de superfície.

Aos Professores: Dr. Alexandre Mikowski, Dr. Fauze Jacó Anaissi, Dra. Lucimara Stolz Roman e Dra. Marilda Munaro pelo aceite e participação na banca de defesa da tese de doutorado.

RESUMO

A busca constante por novos materiais tem chamado atenção dos pesquisadores em todo o mundo, com destaque aos nanocompósitos envolvendo matrizes poliméricas com características hidrofóbicas. A incorporação de cargas lamelares funcionais hidrofílicas nestas matrizes apresenta problemas de incompatibilidade, sendo de grande interesse o estudo da modificação química da superfície das cargas lamelares no sentido de melhorar a sua compatibilidade e consequentemente aperfeiçoar as propriedades dos compósitos poliméricos obtidos.

Esse trabalho mostra a síntese e a caracterização de hidroxissais lamelares (HSL) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com ânions cloreto e corantes azo (alaranjado de metila e alaranjado II) e utilização desses materiais como cargas em polietileno de alta densidade (PEAD). Os materiais lamelares foram sintetizados por coprecipitação em pH alcalino constante. Os compósitos foram preparados utilizando-se uma extrusora/injetora, sendo os corpos de prova obtidos segundo norma ASTM D638-10 (V).

Os resultados mostraram que os compósitos preparados são homogêneos, independente da carga utilizada e dos ânions intercalados, sendo que os materiais intercalados com alaranjado de metila e alaranjado II são também coloridos. Para os HSL e HDL contendo ânions dos corantes, foram observadas pequenas mudanças nas propriedades mecânicas avaliadas, de módulo de Young e tensão máxima que se mantém e/ou melhoraram, enquanto o alongamento e Tenacidade diminuíram.

As vantagens apresentadas pelas cargas estudadas no presente trabalho são centradas na síntese em uma única etapa, utilização de reagentes de baixo custo e atóxicos, composição química definida, dimensões reduzidas e morfologia lamelar, estabilidade térmica durante o processamento, atribuição de cor ao polímero e propriedades como a absorção da radiação ultravioleta, etc. Dessa forma, os HSL e HDL coloridos surgem como materiais alternativos para a obtenção de compósitos poliméricos multifuncionais.

Palavras Chave: síntese, caracterização, extrusão/injeção, compósitos poliméricos e propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The constant search for new materials has drawn attention from researchers around the world, especially to nanocomposites with polymeric matrixes with hydrophobic characteristics. The incorporation of functional hydrophilic layered fillers to these matrixes presents incompatibility, being of great interest the study of the layered compounds chemical modifications of surfaces to improve the compatibility and consequently optimize the properties of the obtained polymer composites.

The work reports the synthesis and the characterization of layered hydroxide salts (HSL) and layered double hydroxides (HDL) intercalated with the chloride and azo dyes anions (methyl orange and orange II) and use of the obtained materials as fillers in high density polyethylene (PEAD). The layered material was synthesized by co-precipitation in constant alkaline pH. The composites were prepared using an extruder/injection molding, were the specimens obtained by ASTM D638-10 (V) norm.

The results have shown that the prepared composites were homogeneous, independent of the filler and the intercalated anions, either for HSL as for HDL containing chlorine anions and those, where the materials intercalated with the dye anions methyl orange and orange II were also colored. For the HSL and HDL intercalated with the dye anions, slight changes were observed for the evaluated mechanical properties, the Young's modulus, the ultimate tensile strength were maintained or improved while the strain at break and toughness were reduced.

The advantages presented by the studied fillers in the present work are centered in the synthesis in a single step, using of low cost and atoxic chemical, well defined chemical composition, reduced dimensions and layered morphology, thermal stability during processing, attribution of color to the polymer, property to absorb ultraviolet radiation, etc. In this way, colored layered hydroxide salts (LHS) and layered double hydroxides (LDH) appear as alternative materials for the obtaining of multifunctional polymer composites.

Key words: synthesis, characterization, extrusion/injection, polymer composites and mechanical properties.

Lista de Abreviaturas

PEAD	Polietileno de alta densidade
HCZ	hidroxicloreto de zinco
HSL	Hidroxissal lamelar
HSL-AM	Hidroxissal de zinco intercalado com ânion alaranjado de metila
HSL-AII	Hidroxissal de zinco intercalado com ânion alaranjado II
Na-AM	Alaranjado de metila na forma de sal de sódio
Na-AII	Alaranjado II na forma de sal de sódio
DP	Degree of Polymerization (grau de polimerização)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HDL-CI	Hidróxido duplo lamelar intercalado com ânions cloreto
HDL-AM	Hidróxido duplo lamelar intercalado com ânions do corante alaranjado de metila
HDL-AII	Hidróxido duplo lamelar intercalado com ânions do corante alaranjado II
<i>E</i>	Módulo de Young

σ_u	Tensão máxima
PEBD	Polietileno de baixa densidade ou LDPE (low density polyethylene)
HDPE	Polietileno de alta densidade (High density polyethylene)
MPa	Mega pascal
WU	Método desenvolvido por WU e Nancollas para determinação de energia de superfície
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: A) PROCEDIMENTOS DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES INORGÂNICAS: 1 - ESTERIFICAÇÃO À SUPERFÍCIE; 2 - ADSORÇÃO DE POLÍMEROS; 3 - LIGAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS À SUPERFÍCIE; B) SILANOS LIGADOS CADEIA POLIMÉRICA (REF. ESTEVES, 2004). 33

FIGURA 2: CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO SOB TRAÇÃO DE NÁILON 6,6 COM, 0,2 % DE UMIDADE (CANEVAROLO JR. – 2006). 36

FIGURA 3: (A) ESTRUTURAS DOS HSL TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICAÇÃO DE LÖUER (LÖUER, 1972) E (B) REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES POLÍTIPOS DE HDL. (CREPALDI, 1998). 40

FIGURA 4: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS: I) MISTURA SIMPLES DOS COMPONENTES; II) PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS IN SITU E III) POLIMERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA IN SITU (ESTEVES, 2004). 44

FIGURA 5: COMPONENTES DA TENSÃO INTERFACIAL NECESSÁRIA PARA A DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE YOUNG. (REF. PEREIRA, 2003). 49

FIGURA 6: ESQUEMA DE REATOR UTILIZADO PARA SÍNTESE DE HSL E HDL POR COPRECIPITAÇÃO. 53

FIGURA 7: (A) EXTRUSORA UTILIZADA PARA FUSÃO E INCORPORAÇÃO DOS COMPÓSITOS E (B) INJETORA PARA INJETAR CORPOS DE PROVA (ASTM - D638-10) 55

FIGURA 8: CUBETA DE ALUMÍNIO UTILIZADA COMO PORTA AMOSTRA DE FILMES PARA ANÁLISE DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS EXPOSTOS A RADIAÇÃO POR UVC. 58

FIGURA 9: A) FOTO DOS FILMES PREPARADOS PARA ANÁLISE FOTO-OXIDATIVA DAS CARGAS NA MATRIZ DE PEAD E B) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISE.

60

FIGURA 10: ESPECTROS DE FTIR A: ALARANJADO II (AII) E HIDROXISSAL DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO II (HSL-AII) E B: ALARANJADO DE METILA (AM), HIDROXISSAL DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E HIDROXICLORETO DE ZINCO (HCZ).

64

FIGURA 11: (A) ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (Na-AM E Na-AII) E (B E C) E DE SEUS ÂNIONS INTERCALADOS NOS HSL.

64

FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A): ALARANJADO II (AII), HIDROXICLORETO DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO II (HSL-AII), (B): HIDROXICLORETO DE ZINCO (HCZ), HIDROXICLORETO DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E ALARANJADO DE METILA (AM).

66

FIGURA 13: MICROGRAFIAS DOS HIDROXISSAIS: HSL-AM (A) E HSL-AII (B) COM AMPLIAÇÕES DE 18000X.

68

FIGURA 14: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTA DOS HIDROXISSAIS DE ZINCO INTERCALADOS COM ÂNIONS ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E ALARANJADO II (HSL-AII).

70

FIGURA 15: ESPECTROS DE VARREDURA DOS SAIS DOS CORANTES Na-AM (A), Na-AII (B) E SUAS ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS NOS MÍNIMOS QUADRADOS DOS Na-AM (C) E Na-AII (D).

71

FIGURA 16: IMAGENS DOS CORPOS DE PROVA PREPARADOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO COM SUAS RESPECTIVAS CARGAS: PEAD PURO (a), 0,1 % (b), 0,2 % (c), 0,5 % (d), 1,0 % (e) E 2,0 % (f) PARA CADA UMA DAS RESPECTIVAS IMAGENS.

73

FIGURA 17: ENSAIOS DE TRAÇÃO OBTIDOS DIRETAMENTE DO EQUIPAMENTO. 74

FIGURA 18: GRÁFICO DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO DE PEAD PURO EXTRUDADO E INJETADO SEGUNDO NORMA ASTM D638-10. 76

FIGURA 19: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS DE PEAD COM CARGAS DE HCZ, HSL-AM E Na-AM. MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D). 79

FIGURA 20: MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D) DOS COMPÓSITOS DE PEAD CONTENDO COMO CARGA HCZ, HSL-AII E Na-AII. 81

FIGURA 21: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS CARGAS UTILIZADAS À TEMPERATURA AMBIENTE E APÓS TRATAMENTO DA AMSOTRA A 160 °C. 82

FIGURA 22: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS DE PEAD E PRECURSORES FIGURA A: HSL-AM (a), HSL-AM 160 °C (b), PEAD (c), PEAD+HSL-AM 0,1 % (d), 1,0 % (e) E 2,0 % (f) E FIGURA B: HSL-AII (a), HSL-AII 160 °C (b), PEAD (c) PEAD+HSL-AII 0,1 % (d), 1,0 % (e) E 2,0 % (f). 83

FIGURA 23: MICROGRAFIAS DOS CORPOS DE PROVA DO PEAD (A); PEAD/HSL-AM 2,0 % (B); PEAD/HSL-AII 2,0 % (C); PEAD/HCZ 2,0 % (D). 84

FIGURA 24: CURVAS DE DSC DE (A) PEAD PURO; (A) CICLO DE AQUECIMENTO PEAD/HSL-AM (b = 0.1 %, c= 0.2 %, d = 0.5 %, e = 1,0 %, E f = 2,0 %); (B) CICLO DE RESFRIAMENTO PEAD/HSL-AM (b = 0.1 %, c= 0.2 %, d = 0.5 %, e = 1 %, E f = 2 %); (C) CICLO DE AQUECIMENTO PEAD/HSL-AII (b = 0.2 %, c = 0,5 %, d = 1,0 %, E e = 2,0 %; E (D) CICLO DE RESFRIAMENTO PEAD/HSL-AII (b = 0,2 %, c = 0,5 %, d = 1,0 % E e = 2,0 %). 86

FIGURA 25: ENERGIAS DE SUPERFÍCIE DA MATRIZ E DAS CARGAS USADAS NA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PELO MÉTODO DE WU. 89

FIGURA 26: DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DOS COMPÓSITOS PEAD+Na-AM 0,5 % (a), 2,0 % (b), PEAD+HSL-AM 0,5 % (c) E 2,0 % (d). 91

FIGURA 27: FOTOESTABILIDADE RELATIVA DOS COMPÓSITOS PEAD+AM: 0,5 % (a), 2,0 % (b), PEAD+HSL-AM: 0,5 % (c) E 2,0 % (d) 92

FIGURA 28: MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER. A: HDL-AII (a); CORANTE Na-AII (b), B: HDL-CI (a), HDL-AM (b) E CORANTE Na-AM (c). 94

FIGURA 29: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X A: HDL-AII (a), Na-AII (b) E B: HDL-CI (a), HDL-AM (b) E Na-AM (c). 96

FIGURA 30: MODELO ESQUEMÁTICO DA INTERCALAÇÃO DOS ÂNIONS DOS CORANTES AZO (AM E AII) EM HDL NA RAZÃO MOLAR 2:1 DE Zn:Al. (MARANGONI, R. – 2009) 98

FIGURA 31: MICROGRAFIAS DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA (HDL-AM) E ALARANJADO II (HDL-AII). 99

FIGURA 32: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS COMPOSTOS HDL-AM (A) E HDL-AII (B). 100

FIGURA 33: FOTOS DOS CORPOS DE PROVA A: PEAD PURO (a), COM HDL-AM: 0,1 % (b); 0,2 % (c); 0,5 % (d); 1,0 % (e); 2,0 % (f) E B: PEAD PURO (a) COM HDL-AII: 0,1 % (b); 0,2 % (c); 0,5 % (d); 1,0 % (e) E 2,0 % (f). 102

FIGURA 34: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PEAD. (A) MÓDULO DE YOUNG; (B) TENSÃO MÁXIMA, (C) ALONGAMENTO E (D) TENACIDADE. 104

FIGURA 35: GRÁFICOS DE COLUNAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PEAD COM HDL-CI, HDL-AII E Na-AII. MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D). 106

FIGURA 36: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO PEAD, CARGAS E SEUS COMPÓSITOS CONTENDO: A – HDL-AM (a), PEAD (b), 0,2 (c), 0,5 (d), 1,0 (e) E 2,0 % (f) DE HDL-AM; B - HDL-AII (a), PEAD (b), 0,5 (c), 1,0 (d), E 2,0 % (e) DE HDL-AII. 107

FIGURA 37: CURVAS DE DSC DO PEAD PURO E COMPÓSITOS DE PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII. PEAD/HDL-AM: PRIMEIRO AQUECIMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B), SEGUNDO RESFRIAMENTO (C). PEAD/HDL-AII: PRIMEIRO AQUECIMENTO (D), SEGUNDO AQUECIMENTO (E), SEGUNDO RESFRIAMENTO (F). 108

FIGURA 38: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA (A,C) E DTA (B,D) DOS COMPÓSITOS PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII, RESPECTIVAMENTE. A E B – PEAD PURO (a) E PEAD/HDL-AM – 0,1 % (b), 0,5 % (c) E 2,0 % (d); C E D – PEAD PURO (a) E PEAD/HDL-AII – 0,1 % (b), 0,5 % (c) E 2,0 % (d). 111

FIGURA 39: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURAS DO PEAD PURO (A,B) E COMPÓSITOS CRIOFRATURADOS CONTENDO 2,0 % PEAD/HDL-AII (C,D) E PEAD/HDL-AM (E,F). 112

FIGURA 40: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PEAD+HDL-AM 2,0 % m:m, EXTRUSADO EM DIFERENTES TEMPOS. (A) MÓDULO DE YOUNG; (B) TENSÃO MÁXIMA; (C) ALONGAMENTO E (D) TENACIDADE. 114

FIGURA 41: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DA MATRIZ DE PEAD, DAS CARGAS E DOS COMPÓSITOS: A E C – TGA E B E D – DSC. 115

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS POR CRITÉRIOS E CLASSE.....	28
TABELA 2: PROPRIEDADES TÉRMICAS, FÍSICAS, ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO PEAD (DOAK E MARK COM COLABORADORES - 1986).	30
TABELA 3: VALORES DE TENSÃO DE SUPERFÍCIE CRÍTICA DE MOLHABILIDADE (Γ_c , mN.cm^{-1}) DE VÁRIOS MATERIAIS SÓLIDOS.	50
TABELA 4: CONDIÇÕES DE TRABALHO UTILIZADO PARA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PEAD COM AS CARGAS (HCZ, Na-AM, Na-AII HSL-AM E HSL-AII).	55
TABELA 5: VALORES DE FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA, ALARANJADO II E SEUS ÂNIONS INTERCALADOS EM HIDROXISSAL DE ZINCO A PARTIR DO ÂNION CLORETO.	65
TABELA 6: VALORES DAS DISTÂNCIAS BASAIS PARA OS HIDROXISSAIS INTERCALADOS COM ÂNIONS CLORETO E CORANTES ALARANJADO DE METILA E ALARANJADO II.	67
TABELA 7: VALORES USADOS PARA ANÁLISE E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE ENSAIOS MECÂNICOS DE PEAD PURO, OBTIDOS NO EQUIPAMENTO.	75
TABELA 8: VALORES UTILIZADOS PARA CADA PROPORÇÃO MASSA/MASSA DE MATRIZ POLIMÉRICA E CARGA E DETERMINAÇÃO DOS VALORES ESTATÍSTICOS CORRIGIDOS.	76
TABELA 9: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITOS DE PEAD COM CARGAS DE HCZ, HSL-AM E NA-AM. MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE.	78

TABELA 10: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITOS DE PEAD COM AS CARGAS HSL-AII E Na-AII. MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE.	80
TABELA 11: TEMPERATURAS DOS PICOS DE FUSÃO E VALORES DAS ENTALPIAS DOS COMPÓSITOS.....	87
TABELA 12: PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO PEAD E AS CARGAS PRENSADAS EM FORMA DE PASTILHAS.....	88
TABELA 13: TEMPO E VARIAÇÃO DE VALORES NAS ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS E MÍNIMAS EM SEUS COMPRIMENTO DE ONDA, PARA AS PROPORÇÕES DE PEAD:AM E PEAD:HSZ-AM NOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	90
TABELA 14: VALORES DE FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA, ALARANJADO II E SEUS ÂNIONS INTERCALADOS.....	95
TABELA 15: VALORES DAS DISTÂNCIAS BASAIS PARA OS HDL INTERCALADOS COM ÂNIONS CLORETO E CORANTES.....	97
TABELA 16: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE "A " A PARTIR DO PLANO 110 DOS HDL.....	98
TABELA 17: PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MATRIZ DE PEAD E SEUS COMPÓSITOS.	103
TABELA 18: PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MATRIZ DE PEAD E SEUS COMPÓSITOS CONTENDO HDL-AII E Na-AII.....	105
TABELA 19: TEMPERATURAS DE FUSÃO ($T_{FUS.}$) E CRISTALIZAÇÃO ($T_{CRIST.}$) E ENTALPIAS DE FUSÃO ($\Delta H_{FUS.}$) E CRISTALIZAÇÃO ($\Delta H_{CRIS.}$) DOS	

NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII, RESPECTIVAMENTE.	109
---	-----

TABELA 20: TEMPOS DE PROCESSAMENTO EM MINUTOS, MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE PARA OS COMPÓSITOS PEAD+HDL-AM 2,0 % EM MASSA.....	113
--	-----

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	47
EQUAÇÃO 2	47
EQUAÇÃO 3	47
EQUAÇÃO 4	48
EQUAÇÃO 5	49
EQUAÇÃO 6	72
EQUAÇÃO 7	72
EQUAÇÃO 8	86

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	24
1.1	JUSTIFICATIVA	26
2.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	POLÍMEROS	27
2.2	MATRIZ POLIMÉRICA - POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	28
2.3	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	31
2.4	ADITIVOS, PIGMENTOS, CORANTES E CARGAS	33
2.5	ENSAIOS MECÂNICOS EM POLÍMEROS	35
2.5.1	Ensaio com registro de curvas tensão-deformação	35
2.6	HIDROXISSAIS LAMELARES (HSL) E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)	37
2.7	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	40
2.7.1	Método por coprecipitação	40
2.7.2	Método do sal-óxido	42
2.7.3	Síntese hidrotermal	42
2.7.4	Outros métodos de síntese	43
2.8	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	43
2.9	TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULO DE CONTATO	46
3.0	OBJETIVOS	51
3.1	OBJETIVO GERAL	51
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	REAGENTES	52
4.2	MÉTODOS	52
4.2.1	Síntese do hidroxicloreto de zinco (HCZ)	52
4.2.2	Síntese do hidroxissal de zinco intercalado com ânions dos corantes: alaranjado de metila (HSL-AM) e alaranjado II (HSL-AII)	53
4.2.3	Preparação dos compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD) puro, com cargas dos corantes na forma de sal de sódio (Na-AM e Na-AII) e dos hidroxissais lamelares intercalados com ânions dos corantes (HSL-AM e HSL-AII)	54
4.3	ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	55
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS HSL E HDL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS HSL E HDL POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	56

4.6	QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE ULTRAVIOLETA E VISÍVEL.....	57
4.7	ANÁLISE DOS COMPÓSITOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	58
4.8	MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	59
4.9	PREPARAÇÃO DOS FILMES DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DOS CORANTES NA MATRIZ.....	59
4.10	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	60
4.10.1	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) contendo íons Cl na razão molar 2:1 de Zn:Al.....	60
4.10.2	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares na razão molar 2:1 de Zn:Al (HDL) intercalados com os ânions AM e All.....	61
4.10.3	Caracterização das cargas por hidrofobicidade (Energia de Superfície)	61
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E HIDROXISSAIS	63
5.1.1	Caracterizações dos hidroxissais por Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	63
5.1.2	Caracterização dos hidroxissais por difração de raios X.	65
5.1.3	Caracterização dos hidroxissais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
5.1.4	Caracterização dos hidroxissais por análise térmica (TGA/DTA).	69
5.1.5	Caracterização dos hidroxissais por Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	71
5.1.6	Compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD)	72
5.1.6.1	Caracterização dos Compósitos poliméricos PEAD/H CZ, PEAD/HSL-AM, PEAD/HSL-All, PEAD/Na-AM e PEAD/Na-All	72
5.1.6.2	Ensaio Mecânicos dos Compósitos.....	73
5.1.6.3	Caracterização dos Compósitos por difração de raios X.....	81
5.1.6.4	Caracterização dos Compósitos por MEV	84
5.1.6.5	Caracterização dos Compósitos por Calorimetria Diferencial de Varredura.	85
5.1.7	Caracterização da energia de superfície.....	87
5.1.8	Degradação Foto-oxidativa de Filmes de PEAD + HSL-AM.....	90
5.1.9	Conclusões Parciais	92
5.2	RESULTADOS DOS COMPÓSITOS DE PEAD E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	94
5.2.1	Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares por espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).	94
5.2.2	Caracterização por difração de raios X.	96
5.2.3	Caracterização dos HDL-AM e HDL-All por microscopia eletrônica de varredura.....	99

5.2.4	Caracterização dos HDL-AM e HDL-All por análise térmica (TGA/DTA).....	100
5.2.4.1	Caracterização dos compósitos por Imagem digital	101
5.2.4.2	Caracterização dos compósitos de PEAD com cargas por ensaios mecânicos de tração.	102
5.2.5	Caracterização dos compósitos poliméricos por difração de raios X.....	106
5.2.6	Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC).	108
5.2.7	Caracterização dos compósitos poliméricos por análise térmica (TGA/DTA).....	110
5.2.8	Caracterização dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	112
5.2.9	Avaliação do tempo de extrusão sobre propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos de PEAD com HDL-AM 2 % em massa.	113
5.2.10	Medidas de análise térmica (TGA/DSC simultâneos) dos compósitos.	114
5.2.11	Conclusões Parciais	116
6.0	CONCLUSÃO	117
7.0	TRABALHOS FUTUROS.....	119
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APENDICE	131
	Anexos	136
	A – Trabalhos apresentados em congressos:.....	136
	A1 – 20° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais – Joinville - SC, Brasil 04 a 08 de novembro de 2012.	136
	A2 – 4IWLM - <i>IV International Workshop on Layered Materials – Campinas - SP, Brazil 26th-28th November 2012</i>	137
	ADEMIR ZIMMERMANN, FERNANDO WYPYCH*	137
	ABSTRACT	137
	B - Artigos:	138
	B1 – Journal Polymer Research (2013) 20:224 DOI 10.1007/s10965-013-0224-3	138
	B2 – Polímeros (aguardando publicação).....	139
	C - Informações sobre o polietileno de alta densidade usado nestes trabalhos:	140

1.0 INTRODUÇÃO

Os polietilenos são poliolefinas amplamente utilizadas nos setores de embalagens, automotivo e elétrico, devido as suas boas propriedades térmicas, mecânicas e de baixa permeação a gases (PASSADOR, 2013).

Nas ultimas décadas, tem se estudado a mistura de polímeros e argilominerais organofílicos na produção de nanocompósitos poliméricos. Nessa classe de materiais, a matriz consiste de um polímero nos quais estão dispersas cargas, as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (normalmente menores que 100 nm) (MORELLI, 2010). Essa classe de materiais foi estudada inicialmente na década de 90 pelo laboratório de pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argilominerais (USUKI, 1993; KAWASAKI, 1993; KOJIMA, 1993).

Estudos com nanocompósitos de poliolefinas mostraram melhoras no desempenho das propriedades elétricas, mecânicas, retardamento de chama, flamabilidade e propriedades de barreira, com teores de carga da ordem de 5,0 %, em relação à massa do polímero. Estas propriedades são decorrentes das fortes interações na interface polímero/reforço e da elevada razão de aspecto das nanocargas. Nanocargas são entidades que apresentam uma, duas ou três dimensões em nanoescala, que transfere esta característica ao nanocompósito (PASSADOR, 2013).

Trabalhos reportados sobre nanocompósitos de matrizes olefínicas mostram que a compatibilidade em termos de adesão interfacial polímero/argilomineral ainda é um desafio em aberto. Esse fato é comprovado pela dificuldade em se obter um bom nível de dispersão do argilomineral na matriz polimérica. Fatores importantes a serem observados consistem na utilização de compatibilizantes, além das condições de processamento que são a chave para a boa dispersão do argilomineral (MORELLI, 2010).

Além dos argilominerais possuírem características hidrofílicas, necessitando de processos de hidrofobização, quando extraídos de minas apresentam composições químicas diversificadas em função de seus locais de coleta além de contaminantes, o que dificulta reprodutibilidade dos resultados em um processo contínuo. Em contrapartida, surgem como alternativas os hidroxissais (HSL) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) (WYPYCH, 2004). Estes materiais são versáteis

e atendem todos os requisitos necessários para estas aplicações, com capacidade de controle de pureza, composição, estrutura e possibilidade de modificação das superfícies, sejam por funcionalização ou intercalação. Devido às suas características intrínsecas, a exemplo dos argilominerais, os materiais lamelares sintéticos são candidatos ideais para este fim. Dentre essas características podemos citar a utilização de metais não tóxicos e abundantes na natureza, que possuem processo de síntese em um único passo, obtenção de cristais com tamanho e morfologia controláveis, alta razão de aspecto (razão comprimento ou largura/altura), alta área superficial, possibilidade de serem delaminados ou esfoliados seja em solução quanto no polímero fundido, de serem modificados de forma a alterar as suas características químicas superficiais, do amplo controle da densidade de cargas das lamelas, entre outros (NEVES, 2012).

Por serem materiais versáteis, permitem ampla variação de ânions intercalados em seus espaços lamelares, tais como os derivados de: ácidos orgânicos, surfactantes, corantes, entre outros, com aplicações subsequentes melhoradas nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e elétricas. Baseados nesses antecedentes, neste trabalho serão investigados as sínteses dos hidroxissais lamelares de zinco e hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio, os quais serão intercalados com ânions de corantes alaranjado de metila e alaranjado II incorporados pelo método de fusão, em uma matriz polimérica de polietileno de alta densidade (PEAD). A incorporação será feita com a utilização de uma extrusora dupla rosca e os corpos de prova preparados simultaneamente em uma injetora segundo norma ASTM D638-10. Suas propriedades mecânicas, foto-oxidativas e de interfaces serão investigadas.

1.1 JUSTIFICATIVA

A busca constante por materiais poliméricos com propriedades químicas, físicas, mecânicas, elétricas melhoradas está em foco nas pesquisas por todo o mundo. Dentro deste conceito, ocupam destaque as cargas naturais e sintéticas, quando combinados com polímeros. No entanto, a grande maioria das cargas apresenta características hidrofílicas e os polímeros poliolefínicos são hidrofóbicos, surgindo assim um estudo que têm recebido destaque nas últimas quatro décadas. No interesse destes materiais multifuncionais de origem sintética para substituição dos provenientes de origem natural, os hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares, apresentam características de grande importância. Estes materiais permitem alterar suas superfícies em função dos constituintes, com controle durante a preparação, a qual tem sido desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA - UFPR).

Nessa pesquisa, hidroxissais lamelares (HSL) de zinco e hidróxidos duplos lamelares (HDL) de zinco e alumínio na razão molar 2:1, foram utilizados como cargas em uma matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) virgem (sem nenhum aditivo).

Os hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares pertencem a um grupo restrito de matrizes hospedeiras lamelares com cargas positivas em suas lamelas. A ampla potencialidade de aplicação desses materiais quando intercalados com hóspedes variados, bem como a possibilidade do seu preparo com propriedades distintas e em muitos casos, superiores aquelas obtidas nas suas formas puras. Isso tem colocado essa classe de materiais numa posição de destaque dentro da área de ciência dos materiais. Esses materiais têm propriedades melhores ou aperfeiçoadas em relação aos seus constituintes isolados e as propriedades podem ser modificadas “sob demanda”.

O interesse neste estudo foi obter materiais multifuncionais coloridos com controle em suas etapas de preparação com monitoramento na superfície e interface, compatibilizando as cargas de características hidrofílicas com a matriz hidrofóbica.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalência, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominados meros. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por n ou DP (Degree of Polymerization). Há muita semelhança entre os conceitos de macromoléculas e polímeros, porém são descrições distintas (MANO – 1999).

Na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molar se encontra entre 10^4 e 10^6 g.mol⁻¹; muitos deles são considerados materiais de engenharia pelas suas aplicações tecnológicas. Em alguns produtos de origem natural, massa molar pode atingir valores muito altos, de 10^8 ou mais. Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões entre 10 nm e 0,1 μ m, os quais propiciam enlaçamentos e emaranhamentos (Entanglements), alterando o espaço vazio entre as cadeias, denominado volume livre. Com a elevação da temperatura, aumentam os movimentos desses segmentos, tornando o material mais macio (SEYMOUR – 1988).

Para facilitar o entendimento sobre polímeros a Tabela 1, apresenta alguns critérios e classes relacionados aos polímeros.

Os polímeros constituem uma classe versátil de materiais que podem ser destinados a obter uma ampla gama de propriedades, tornando-os uma escolha inevitável para aplicações em larga escala em vários campos, como produtos domésticos, transporte, construção, aplicações elétricas, eletrônicas, aeroespacial, etc. No entanto, em muitas delas, a baixa resistência à temperatura, processos de obtenção, origem natural ou sintética, a inflamabilidade intrínseca de polímeros comuns, frequentemente limita a sua utilização, apesar da sua enorme flexibilidade de moldagem e a eficiência do desempenho. Sendo de natureza orgânica, polímeros

sintéticos e naturais são normalmente inflamáveis e decompõem-se em produtos combustíveis voláteis quando expostos ao calor. Além do risco de fogo imediato representado pelos materiais poliméricos durante a queima, seus produtos de combustão frequentemente causam sérias ameaças para a saúde humana e ambiental. A Tabela 1 mostra uma classificação geral dos polímeros segundo MANO E MENDES (1999).

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS POR CRITÉRIOS E CLASSE.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Natural; • Sintético.
Número de monômeros	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero; • Copolímero.
Método de preparação do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição; • Polímero de condensação; • Modificação de outro Polímero.
Estrutura química da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Poli hidrocarboneto; • Poliamida; • Poliéster; • Etc.
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Sequência cabeça-cauda; • Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda.
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Sequência <i>cis</i>; • Sequência <i>trans</i>.
Taticidade da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Isotático; • Sindiotático; • Atático.
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Termoplástico; • Termorrígido; • Elastômero.
Comportamento mecânico do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero; • Plástico; • Fibra.

Ref. Mano e Mendes 1999.

2.2 MATRIZ POLIMÉRICA - POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e

cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (COUTINHO, 2003).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados: (i) Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material; (ii) Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial (NEVES, 1999).

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (MARTINS, 1999 E SILVA, 1999). Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE); Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90 %) e contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g.cm⁻³. A massa molar numérica média fica na faixa de 50.000 a 250.000 (BILLMEYER, 1984 E ODIAN, 1991).

A linearidade das cadeias e consequentemente maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperaturas mais altas (CHENG, 2013). O PEAD de baixa massa molar, é frágil e quebra sob baixas

deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de massa molar entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, a massa molar também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixa massa molar são frágeis, porém com o aumento a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com massa molar na faixa de 5×10^5 a 10^6 (DOAK, 1986 em MARK, 1986). Na tabela 2, estão relacionadas às propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD descritas por DOAK (1986).

TABELA 2: PROPRIEDADES TÉRMICAS, FÍSICAS, ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO PEAD (DOAK E MARK COM COLABORADORES - 1986).

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade. g/cm ³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 – 135	125 – 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica a1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade superficial, Ω	10^{15}	10^{15}
Resistividade volumétrica, Ω .m	1017 – 1018	1017 – 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 – 55	45 – 55
Ponto de escoamento, MPa	28 – 40	25 – 35
Módulo de tração, MPa	900 – 1200	800 – 900
Resistência à tração, MPa	25 – 45	20 – 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 – 8	10 – 12
No ponto de ruptura	50 – 900	50 – 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 – 70	50 – 60
Rockwell	R55, D60 – D70	
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 – 38	20 – 36

Ref. DOAK, 1986.

Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molar do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação (MILES & BRISTON, 1965).

A massa molar tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra.

2.3 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Está bem estabelecido que a dispersão de partículas para um grande número de compostos, tais como, fibras e lamelas em matrizes poliméricas, melhora a sua rigidez mecânica, bem como as propriedades físicas e químicas. No entanto, a boa adesão interfacial e uma dispersão homogênea são pré-requisitos para isso. Argilominerais nanoestruturadas são ideais para a preparação de nanocompósitos poliméricos que exibem boas propriedades de barreira ao gás, mecânicas, retardância de chama, estabilização à radiação UV ou de fotodegradação. Esses materiais foram primeiramente estudados no início da década de 90 pelo grupo da Toyota (USUKI, 1993; KOJIMA, 1993 e KAWASUMI, 1993). Segundo Purohit e colaboradores, materiais nanocompósitos surgiram como alternativas adequadas para superar as limitações dos microcompósitos monolíticos, ao mesmo tempo em que levanta desafios relacionados com preparação, controle da composição elementar e estequiometria na fase nanoestrutural (PUROHIT, 2012). Eles são relatados como materiais do século 21 na visão de possuir exclusividade de design e combinações de propriedades, que não são encontradas em compósitos convencionais. O entendimento geral dessas propriedades é ainda para ser alcançado, embora a primeira inferência neles fosse relatada já em 1992 (PUROHIT, 2012). A área interfacial entre o polímero e a nanocarga é crucial para as propriedades dos compósitos. Esta concepção de nanopartículas necessita de mais estudos para estabelecer melhores modelos de relação entre nanoestruturas e propriedades macroscópicas (PUROHIT, 2012). Segundo IUPAC, nanocompósitos são materiais que apresentam dimensões nanométricas de até 100 nm em uma das

três dimensões. Esta classificação pode ser descrita da seguinte maneira: (I) Isodimensionais – três dimensões em nanoescala (nanopartículas); (ii) bidimensionais – duas dimensões em nanoescala (tubos e fibras com diâmetro de até 100 nm) e (III) unidimensional – uma dimensão em nanoescala (compostos lamelares). A incorporação destas cargas em matrizes depende de uma boa dispersão durante a preparação (IUPAC, 2007). Esteves e colaboradores (2004) relataram estudos sobre a modificação química de superfície, suas estratégias e métodos de síntese de nanocompósitos poliméricos. A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) é um aspecto importante a considerar na preparação de nanocompósitos. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes. Para o efeito, é normalmente utilizado um agente de derivatização, que promove a compatibilização química entre os componentes por intermédio de ligações de hidrogênio, interações eletroestáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica (ESTEVES, 2004). Os HSL e HDL preparados com seus sais precursores (cloretos, nitratos, etc.) apresentam características hidrofílicas, que podem ser alteradas com inserção de espécies orgânicas na interface, criando assim afinidade entre a carga e a matriz polimérica (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2005).

Existem duas estratégias principais para estabelecer interações químico-físicas entre os componentes do nanocompósito. Enquanto que uma das estratégias passa pela passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas (Figura 1a); a outra consiste na inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica (Figura 1b).

Estas duas perspectivas serão seguidamente descritas, recorrendo a exemplos de materiais híbridos contendo nanopartículas de SiO_2 , um dos tipos de cargas mais usadas na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica. Os mesmos princípios de modificação de superfície podem ser adaptados para outros tipos de cargas e polímeros (ESTEVES, 2004).

Para a modificação de superfícies de HSL e HDL desenvolvidos por Arizaga e Marangoni em seus trabalhos de doutorado, Arizaga inseriu ácidos mono e dicarboxílicos em hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares por troca iônica. As caracterizações mostraram diferentes resultados pelos métodos de síntese usados e

condições térmicas aplicadas (ARIZAGA, 2008). Marangoni intercalou corantes aniônicos azo em hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares e utilizou os materiais como cargas em Poli(álcool vinílico) (PVA) (MARANGONI, 2009). Usando método de “casting úmido” para preparação, os filmes foram caracterizados por MEV e foram avaliadas suas propriedades mecânicas de tração: Módulo de Young, tensão máxima e alongamento (MARANGONI, 2011).

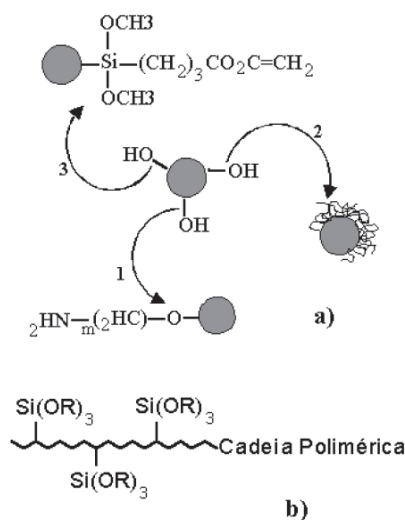


FIGURA 1: a) PROCEDIMENTOS DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES INORGÂNICAS: 1 - ESTERIFICAÇÃO À SUPERFÍCIE; 2 - ADSORÇÃO DE POLÍMEROS; 3 - LIGAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS À SUPERFÍCIE; b) SILANOS LIGADOS CADEIA POLIMÉRICA (REF. ESTEVES, 2004).

Nesse trabalho será utilizado o polietileno de alta densidade (PEAD) virgem, que apresenta características hidrofóbicas, com incorporação pelo método de fusão por extrusão e injeção de cargas de HSL e HDL intercalados com ânions cloreto e corantes aniônicos azo e dos sais sódio dos corantes.

2.4 ADITIVOS, PIGMENTOS, CORANTES E CARGAS.

Segundo Canevarolo Jr. (2006), aditivo é todo e qualquer material adicionado a um polímero visando a uma aplicação específica. A característica dos polímeros de permitirem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente

importante, não só para melhorar suas propriedades físico-químicas, mas também para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações, tanto novas quanto substituindo materiais tradicionais (CANEVAROLO JR, 2006). Dentre as inúmeras classes de aditivos, listamos os tipos principais relacionados a este trabalho:

- **Carga:** usada como enchimento, principalmente visando à redução de custo. Carga reforçante confere ao composto melhores propriedades mecânicas, principalmente aumentando o módulo de elasticidade (em tração e flexão) e a resistência mecânica. São subdivididas em fibrosas (fibra de vidro) e particuladas (cargas cerâmicas) tratadas ou não (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Plastificante:** normalmente são líquidos utilizados para aumentar a flexibilidade e distensibilidade do composto na temperatura de utilização da peça pronta (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Lubrificante:** aditivo utilizado para reduzir a viscosidade durante o processamento através da lubrificação das cadeias, sem efeito na temperatura de processamento e/ou aplicação da peça (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Estabilizante:** os polímeros por serem orgânicos, são sensíveis à temperatura e ao cisalhamento, degradando-se principalmente por oxidação. A adição de estabilizantes térmicos de atuação em curto e longo prazo em alguns casos é fundamental (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Antiestático:** material que reduz a resistência elétrica superficial de um polímero, evitando o acúmulo de carga estática que poderia gerar faíscas, atrair poeira, aumentar excessivamente a aderência entre filmes, etc. (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Retardante de chamas:** materiais que dificultam a iniciação, bem como a propagação da chama. São importantes em aplicações na construção civil, na qual a propagação de fogo em incêndios deve ser minimizada (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Agentes nucleantes:** materiais que servem como base para nucleação de um polímero semicristalino, reduzindo o super-resfriamento e, portanto, facilitando a cristalização. Isto faz com que esta aconteça a temperaturas mais altas, permitindo ejeção de uma peça moldada em um ciclo menor, aumentando a produtividade (CANEVAROLO JR, 2006).
- **Modificadores de impacto:** normalmente são elastômeros que, quando adicionados em uma matriz polimérica rígida e quebradiça, facilitam à inicialização dos mecanismos de tenacificação (fissuramento e escoamento por bandas de

cisalhamento), aumentando energia a fratura, ou seja, aumentando a resistência ao impacto do polímero (CANEVAROLO JR, 2006).

- **Pigmento:** material orgânico ou inorgânico usado para colorir. Os polímeros aceitam uma extensa gama de cores, sendo muito utilizados pelos projetistas para aumentar o apelo visual e de comercialização de um produto. São normalmente comercializados na forma de dispersão em uma matriz polimérica, conhecidas como *masterbatches* (CANEVAROLO JR, 2006).

Existem muitas outras descrições envolvendo compósitos poliméricos, no entanto estes conceitos serão utilizados para descrever as propriedades observadas nos compósitos preparados neste trabalho.

2.5 ENSAIOS MECÂNICOS EM POLÍMEROS.

Segundo Canevarolo 2006, existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Eles podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta duração, de longa duração, etc. As solicitações podem ocorrer na forma de tensão ou de deformação. Grande parte dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de tensão versus deformação.

2.5.1 Ensaios com registro de curvas tensão-deformação

Existem vários modos para solicitar (avaliar) um polímero de forma estática, dentre eles: tração, compressão, flexão, cisalhamento, etc., porém os ensaios de tração são os mais populares entre todos. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de Young ou elasticidade, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura (alongamento) e tenacidade. Na figura 2, podemos visualizar alguns destes parâmetros em uma curva de tensão-deformação (CANEVAROLO JR, 2006).

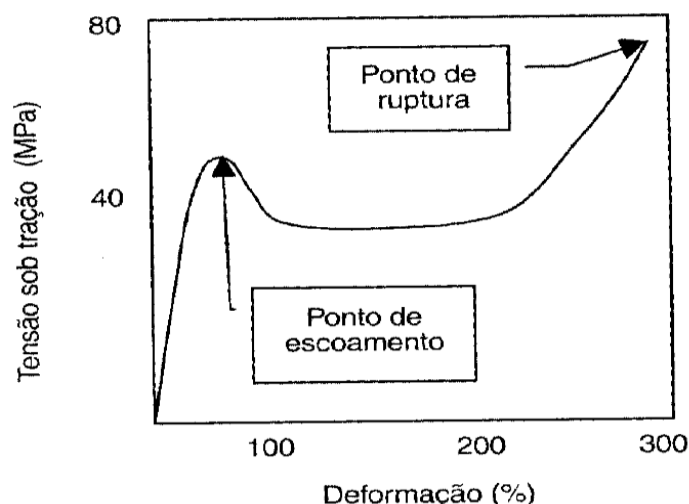


FIGURA 2: CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO SOB TRAÇÃO DE NÁILON 6,6 COM, 0,2 % DE UMIDADE (CANEVAROLO JR. – 2006).

As tensões em qualquer região da curva são calculadas utilizando-se a razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo da tensão é a inicial (A_0). Por outro lado, a tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro, ou seja, instantânea (A).

O módulo de Young está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o valor do módulo, maior será a rigidez do polímero. É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura, defeitos (poros e trincas), são diferentes entre metais, cerâmicas e polímeros por consequência do tipo de ligação existente nos materiais. Este é obtido pela inclinação da curva a baixas deformações, ou seja, $E = s_{(\text{tensão})} / e_{(\text{deformação})}$ até 0,2 % de deformação. Existem dois tipos diferentes de módulos de elasticidade: o módulo de Young, o módulo de cisalhamento (μ) (MEYERS, 1982). Condições que influenciam nesta propriedade são: temperatura, velocidade de aumento da carga, tempo de aplicação da carga antes da medida, estado de umidade, material vivo ou morto, seco ou úmido.

As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A deformação elástica é calculada a partir da extensão que mostra a relação $\epsilon = \Delta l / l_0$ em que $\Delta l = l - l_0$ é a extensão da região útil do corpo de prova no instante a ser medido a deformação, e l_0 é o comprimento inicial da região útil. O valor de l pode ser obtido acompanhando-se o movimento da travessa ou, de forma mais precisa, pelo uso de

extensômetros, que podem estar perto, mas não tocar a amostra (leitura óptica com infravermelho) ou fixado no corpo de prova. A tenacidade é obtida integrando a área sob a curva tensão deformação até a ruptura (MEYERS, 1982).

É de interesse que essas propriedades sejam mantidas ou melhoradas nos compósitos, além de atribuir novas funções ao polímero como: cor, proteção contra radiação ultravioleta, estabilidade térmica e química, propriedades anti-estática, anti-chama, etc. As principais aplicações estão na construção civil, estocagem/armazenamento, suportes, colunas, vigas, automotivo e aeroespacial.

2.6 HIDROXISSAIS LAMELARES (HSL) E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Os compostos lamelares devem seu nome às unidades estruturais que os compõem, sendo lamelas que possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e que se empilham na direção “c” (direção basal). As lamelas empilhadas se mantêm unidas através de interações fracas, sendo do tipo de Van der Waals para o caso de lamelas neutras ou interações eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas (LERF, 2004; BRUCE e O’HARE, 1992).

As estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas podem alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (BRUCE e O’HARE, 1992; KRYSZEWSKI, 2000).

Uma classificação dos compostos lamelares pode ser feita com base à natureza elétrica das lamelas: i) os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, como são os calcogenetos e alguns argilominerais (LERF, 2004; JULIEN e BALKANSKI, 2003; OKADA, 2005; LAGALI, 2001); ii) os que possuem lamelas neutras, como a grafita, fosfatos, fosfonatos, talco, ácidos silícicos e hidróxidos simples lamelares (BRUCE e O’HARE, 1992; ROSENQVIST, 2003; OUVARD, 1996; RADHA, 2003); iii) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas

pela presença de ânions, como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL) (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004; NEWMAN e JONES, 1999; LOUËR, 1973; RAJAMATHI e KAMATH, 2001).

Devido às suas características intrínsecas, a exemplo dos argilominerais, os materiais lamelares sintéticos são candidatos ideais para este fim. Dentre essas características podemos citar a utilização de metais não tóxicos e abundantes na natureza, processo de síntese em um único passo, obtenção de cristais com tamanho e morfologia controláveis, alta razão de aspecto (razão comprimento ou largura/altura), alta área superficial, possibilidade de serem delaminados ou esfoliados seja em solução quanto no polímero fundido, de serem modificados de forma a alterar as suas características químicas superficiais, do amplo controle da densidade de cargas das lamelas, entre outros (NEVES, 2013).

Os hidroxissais lamelares (HSL) pertencem a uma classe de compostos com estruturas lamelares mais complexas do que a estrutura da brucita, mas ainda assim pode ser considerada uma modificação das lamelas de hidróxidos desse tipo, com ânions interlamelares. Desta forma os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhantes aos HDL, no entanto a capacidade de troca iônica destes compostos provém de outra natureza. O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar, com composição genérica igual a $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion metálico (no caso deste trabalho, Zn^{2+}) e A o ânion de carga n^- , denominado de contra-íon (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009). As formas em que os HSL podem se organizar para dispor os cátions, hidroxilas, contra-íons e moléculas de água está restrito a dois tipos de estruturas principais (Figura 3A).

Os modelos para classificar tais estruturas foram propostos por Löuer e colaboradores (LÖUER, 1972), e estão baseadas no empilhamento característicos de hidroxinitrato de níquel e zinco e são válidos para outros HSL que envolvam a presença de cátions divalentes, com raios próximos aos do níquel e zinco. A estrutura I inclui HSL com lamelas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (Figura 3A I), podem-se citar como exemplo os compostos $Cu_2(OH)_2(NO_3)_2$; $Ni_2(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Zn_2(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. A estrutura do tipo II possui uma lamela de cátions octaédricamente coordenados, sendo que 1/4 deles se desloca para posições tetraédricas, o exemplo deste tipo de estrutura é o composto $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o

ápice pode estar ocupado por contra-íons o que formaria uma estrutura tipo IIa (Figura 3A IIa), ou por moléculas de água para formar estruturas do tipo IIb (Figura 3A IIb), exemplo desse tipo de estrutura é o composto $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os HDL possuem uma célula unitária hexagonal, com exceção da razão $M^{II}/M^{III} = 1$, cuja célula unitária é ortorrômbica. Quando analisados pela técnica de difração de raios x em pó, os HDL apresentam um padrão característico. As reflexões basais (00l) são relacionadas ao empilhamento das lamelas, as reflexões (hk0) estão relacionadas à organização da estrutura no interior das lamelas e as reflexões (0kl) são relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra (MARANGONI, 2009). De acordo com a ordem de empilhamento no sistema hexagonal é possível obter três polítipos:

- 3R, com distância interplanar a $c/3$; este poli-tipo é encontrado na grande maioria dos HDL naturais ou sintéticos;
- 2H, com distância interplanar igual a $c/2$; mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões (CAVANI, 1991; CREPALDI, 1998) e.
- 1H com distância interplanar igual a c ; bastante raro e associado à HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato ($d \approx 11\text{\AA}$) (CAVANI, 1991 e EL MALKI, 1993).

A figura 3A mostra os polítipos I, IIa e IIb para os HSL e a figura 3B mostra os politipos 3H, 2H e 1H para os HDL.

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} \text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} represente um cátion metálico trivalente e A^{m-} representa um ânion hidratado intercalado com carga m^- . Um grande número de hidróxidos duplos lamelares naturais e sintéticos, contendo vários cátions metálicos, vem sendo estudados e sintetizados com sucesso.

Geralmente os cátions di e trivalentes encontrados nos HDL pertencem ao terceiro e quarto período da tabela periódica dos elementos, assim os cátions mais comuns encontrados nos HDL são:

- Cátions divalentes: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca;
- Cátions trivalentes: Al, Cr, Mn, Fe, Co.

Diversos autores utilizaram combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDL, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado.

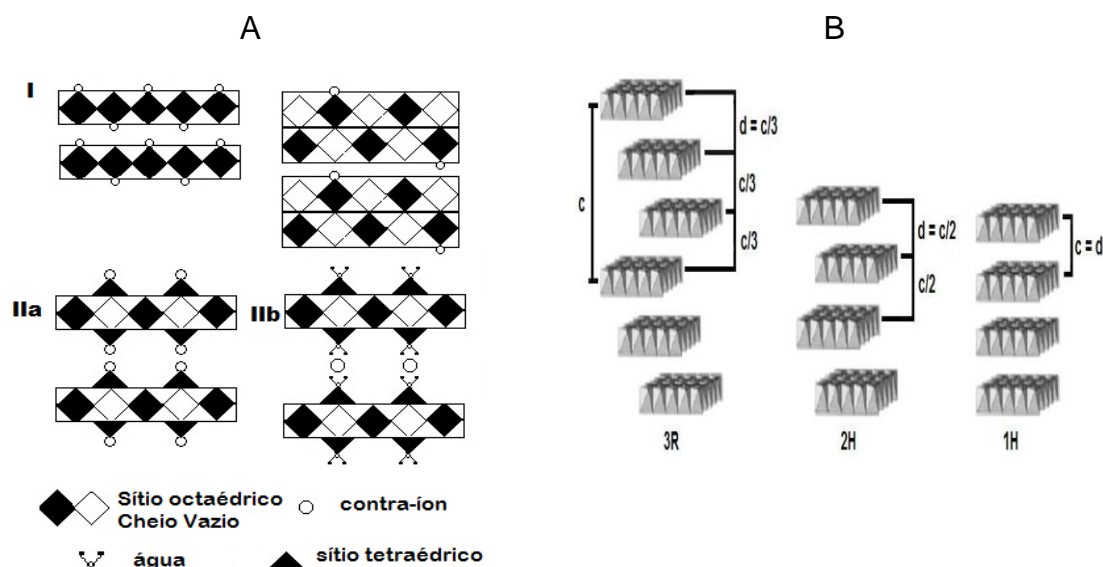


FIGURA 3: (A) ESTRUTURAS DOS HSL TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICAÇÃO DE LÖWEN (LÖWEN, 1972) e (B) REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES POLÍTIPOS DE HDL. (CREPALDI, 1998).

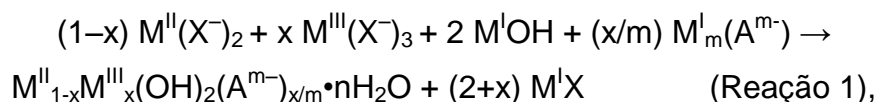
2.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Segundo CrepalDI e Valim os métodos de síntese de HDL mais utilizados são: co-precipitação ou método do sal-base, método do sal-óxido, síntese hidrotérmica, outros métodos de síntese direta, substituição do ânion interlamelar e demais influências nestes procedimentos (CREPALDI e VALIM, 1998).

2.7.1 Método por coprecipitação.

Este é sem dúvida o método mais utilizado para preparação de HDL. Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos empregando este método de duas

formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável (ROY, 1992). A reação química que ocorre, quando se utiliza este método, pode ser representada por:



Onde: M^I é um cátion monovalente (Na^+ ou K^+) e X^- é um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (REICHLE, 1986), que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L⁻¹) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃]. Melhorias neste método foram introduzidas por outros pesquisadores, com destaque para Reichle, que utilizou soluções concentradas (0,1 a 3,5 mol.L⁻¹), com melhores resultados. Além da concentração das soluções, para uma síntese por coprecipitação, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente realizada à temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 °C) (REICHLE, 1996).

Esta precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Assim, normalmente se opta por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material. Cunha (2011), efetuou um estudo de aproveitamento de resíduos de extração mineral para síntese de HDL, provando que estes materiais propiciam excelentes resultados mesmo utilizando componentes residuais e que causariam impactos ambientais severos se descartados indevidamente (CUNHA E CORRÊA, 2011). Nesse estudo foi feito uma avaliação das razões molares na preparação dos HDL e seus resultados mostraram ser de grande interesse para aplicações industriais, baseados em patentes que utilizam materiais semelhantes em diversas atividades industriais como limpeza de Chorume (líquido escuro contendo alta carga poluidora, o que pode ocasionar diversos efeitos sobre o meio ambiente), remoção de corantes, correção de solos, entre outros (CUNHA E CORRÊA, 2011).

2.7.2 Método do sal-óxido

Este método de síntese desenvolvido por Boehm e colaboradores (1977), para a síntese de um HDL do sistema [Zn-Cr-Cl] foi adaptado por Roy e colaboradores para preparação de HDL de outros sistemas, como [Zn-Cr-NO₃], [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO₃] (ROY, 1992). Este método de síntese, denominado método do sal-óxido, consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado.

Os procedimentos consistem em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH se mantenha constante. Ótimos resultados são obtidos para a preparação dos HDL dos sistemas citados. As limitações deste método estão em dois fatos principais: (i) primeiramente deve ser possível obter o óxido do metal divalente, e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado. Por exemplo, seria impossível preparar por este método um HDL do sistema [Zn-Al-CO₃] ou [Zn-Cr-CO₃]. Isto porque não se consegue a formação de um carbonato de alumínio ou de cromo, pois estes cátions precipitariam como hidróxido ou hidroxycarbonato na presença de carbonato (BOEHM, 1977).

2.7.3 Síntese hidrotermal

Neste método se utilizam os dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar (REICHLE, 1986). Em alguns casos, no lugar da solução dos ácidos utiliza-se o anidrido do mesmo (CO₂, NO₂). Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas. Apesar de ser eficiente em

certos casos, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes (REICHLE, 1986).

2.7.4 Outros métodos de síntese

Os métodos que serão apresentados aqui são pouco utilizados. Entretanto, serão brevemente apresentados a título de ilustração. Um método para preparação de HDL chamado de hidrólise induzida foi apresentado por TAYLOR, (1984). Este método consiste na reação entre o hidróxido do cátion trivalente e uma solução do sal formado pelo cátion divalente e o ânion a ser intercalado (TAYLOR, 1984). Este autor preparou vários HDL por esse método, em geral obtendo materiais menos cristalinos que materiais similares preparados por outros métodos como a coprecipitação. Este método tem como vantagem a redução do tempo necessário para ser executado e após complementação com um tratamento hidrotérmico, KUMA e colaboradores, prepararam HDL de várias composições, obtendo bons resultados utilizando resíduos de cátions trivalentes com soluções de cátions divalentes (KUMA, 1989). Por uma sequência de reações de hidrólise e redução, Demourgues-Guerlou e colaboradores, apresentaram um método para a preparação de um HDL do sistema $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$, a partir de um precursor do tipo $\text{NaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (DEMOURGUES-GUERLOU, 1993). Esse método, apesar de inovador, ainda está restrito a esse sistema. Indira e colaboradores sintetizaram HDL do sistema $[\text{Ni-M}^{\text{III}}\text{-A}^{\text{m}}]$, onde M^{III} pode ser Cr, Al ou Fe, por via eletroquímica. Nesse método um eletrodo de níquel metálico é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal Cr, Al ou Fe a ser preparado (INDIRA, 1994).

2.8 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Existem alguns procedimentos para preparação de compósitos de matriz polimérica. Entre eles, podemos citar os descritos por Esteve e colaboradores (2004)

que envolvem os seguintes métodos: **I** - a mistura simples dos componentes; **II** - síntese das nanopartículas *in situ* e **III** - a polimerização da matriz *in situ*. Por vezes é usado mais do que um método na preparação do mesmo nanocompósito. A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. Na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, considera-se a mistura simples (estratégia **I**) Figura 4; se os monômeros forem intercalados e posteriormente polimerizados considera-se a polimerização *in situ* (estratégia **III**). Na figura 4 podemos visualizar uma maneira simplificada destes métodos, para síntese de nanocompósitos poliméricos.

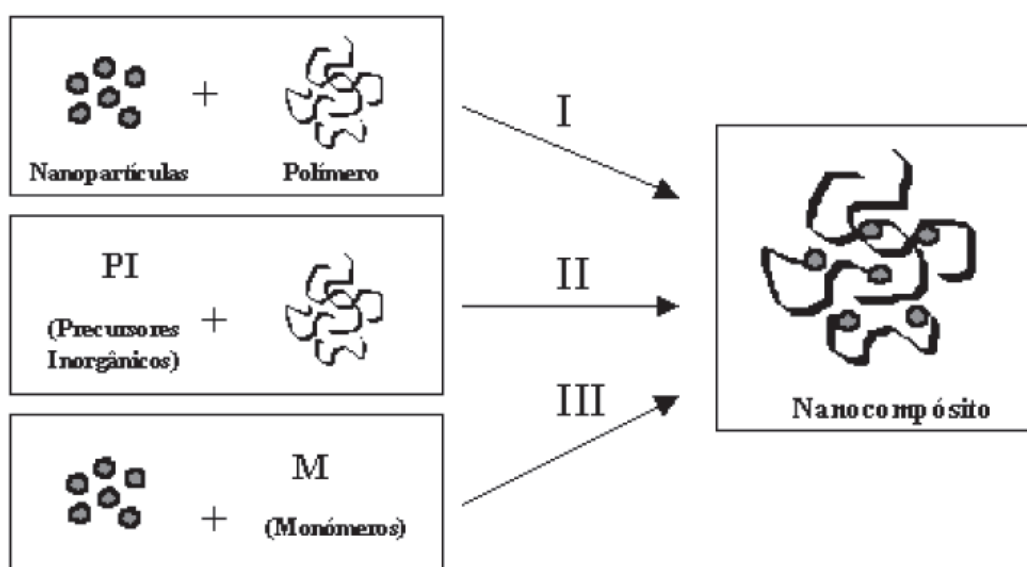


FIGURA 4: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS: I) MISTURA SIMPLES DOS COMPONENTES; II) PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS *IN SITU* E III) POLIMERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA *IN SITU* (ESTEVES, 2004).

Para Souza (2006), a produção de nanocompósitos de polímero/argilomineral pode ser realizada basicamente de três formas: pela polimerização *in situ*, em solução e pela preparação no estado fundido ou *melt blending*.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero/argilomineral. É similar ao método de solução (que será comentado posteriormente), exceto no lugar do solvente é utilizado um

monômero como meio para dispersão do argilomineral. Portanto, o argilomineral organofílico é adicionado e inchado no monômero e a esfoliação ocorre em casos favoráveis. Acredita-se que a força motriz indireta para a esfoliação é a polimerização. O argilomineral, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as lamelas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as lamelas para progressivamente esfoliar o argilomineral (KORNMANN, 2001).

No método de preparação de nanocompósito por suspensão tanto o argilomineral organofílico quanto o polímero são dispersos em um solvente orgânico polar como água, clorofórmio ou tolueno.

O aumento da entropia devido à dessorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as lamelas do argilomineral, compensando para sua perda de entropia conformacional. Depois da evaporação do solvente é obtido um nanocompósito intercalado. Este método é adequado para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade (hidrofóbicos) nas galerias do silicato e facilita a produção de filmes finos com cristais do argilomineral orientados e intercaladas com os polímeros (RAY e OKAMOTO, 2003).

Além disso, essa estratégia pode ser usada para sintetizar nanocompósitos de epóxi/argilomineral, mas a grande quantidade de solvente necessária é uma grande desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental (KORNMANN, 2001).

O processo de intercalação a partir do estado fundido tem sido estudado por diversos autores nas últimas décadas, entre eles, Vaia et al. (VAIA, 1993 apud KORNMANN, 2001). Nesse processo, um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com um argilomineral organofílico em elevadas temperaturas e por interações químicas e cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as lamelas, podendo levar também a esfoliação do argilomineral (HUSSAIN, 2006).

A força motriz envolvida, nesse processo, é a contribuição entálpica das interações polímero/argilomineral organofílico.

Esse método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção (COUTINHO, 2003). Além dos parâmetros descritos anteriormente, o fator da energia de superfície

também tem importância significativa para explicar mudanças observadas nos compósitos.

2.9 TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULO DE CONTATO

Segundo Pereira (2003), uma interface é como o nome sugere: uma fronteira entre fases. Pelo fato das interfaces serem muito finas, na maioria dos casos apenas alguns diâmetros moleculares de espessura, algumas vezes tendemos imaginá-las como bidimensionais, e negligenciamos a sua espessura. No entanto, a terceira dimensão é de grande significado. De fato, as rápidas mudanças na densidade e/ou composição através das interfaces fornecem a elas sua propriedade mais importante, um excesso de energia livre ou tensão lateral que é usualmente denominada tensão interfacial (PEREIRA, 2003).

Quando três fases estão presentes, três interfaces são possíveis, uma para cada par de fluídos. Algumas vezes todas as três interfaces se encontram, e a junção delas forma uma curva conhecida como linha de contato das três fases. Se uma das fases é um sólido, a linha de contato situa-se ao longo da superfície. Neste caso o ângulo que a interface fluida faz com as superfícies sólidas são chamados de ângulo de contato, desde que ele determine a propriedade de molhamento dos sólidos pelos líquidos, o ângulo de contato é uma segunda propriedade fundamental importante nos fenômenos interfaciais (CLARENCE E NEOGI, 1985).

Tensão interfacial (superficial) e ângulo de contato são duas grandezas diferentes, embora elas estejam estreitamente relacionadas. Tensão superficial descreve a interface entre duas fases, e o ângulo de contato descreve a borda da fronteira de duas fases onde ela termina numa terceira fase. Duas fases devem ser especificadas para descrever a tensão superficial, três fases são necessárias para descrever ângulo de contato.

Como o próprio nome indica, tensão superficial (γ) é uma força que opera sobre uma superfície e age perpendicularmente para o interior das fronteiras da superfície, tendendo a diminuir a área de interface.

De fato, num líquido esta definição é apropriada, pois no mesmo as moléculas situadas no seu interior são em média, sujeitas a forças de atração iguais

em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, numa superfície líquido/ar estão submetidas a forças de atrações não balanceadas ou não equilibradas no que resulta uma força em direção ao interior do líquido. O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido: a superfície tenderá por isso a contrair-se espontaneamente. Isso explica porque gotículas de um líquido ou bolhas de um gás tendem a adquirir a forma esférica (SHAW, 1975).

Os vários efeitos de superfície podem ser expressos em relação à variação de energia livre de Gibbs (E_G) sob um aspecto termodinâmico (HIEMENZ, 1986). Considerando o trabalho infinitesimalmente dW necessário para aumentar a área de uma superfície $d\sigma$, tem-se que infinitesimalmente ocorre a seguinte relação:

$$dW = \gamma \cdot d\sigma \quad \text{Equação 1}$$

no entanto, à temperatura (T) e a pressão (P) constantes, tem-se $dW = dG$.

Logo,

$$dG = \gamma \cdot d\sigma \quad \text{Equação 2}$$

Onde γ é a tensão superficial.

Assim, pode-se definir tensão superficial e energia livre superficial como trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível.

A partir disso tem-se a definição analítica de tensão superficial:

$$\gamma = (dG/d\sigma)_{T,P} \quad \text{Equação 3}$$

Dessa forma têm-se duas interpretações que são equivalentes para a tensão superficial: por unidade de comprimento de fronteira (abordagem geométrica) e energia por unidade de área da superfície (abordagem termodinâmica). De fato, as dimensões de energia por área ($J \cdot m^{-2}$) e força por comprimento ($N \cdot m^{-1}$) são equivalentes.

Resumindo, para interfaces fluido/fluido, γ pode ser considerada como a mudança de energia livre acompanhando a criação isotérmica e reversível de uma nova área superficial e desse modo γ pode ser considerada como a força necessária para estender a superfície. No entanto, este não é o caso para a superfície sólida (PEREIRA, 2003). Nos sólidos falta um mecanismo de ajuste ao equilíbrio termodinâmico e, além do mais, sua rigidez permite que eles mantenham um

equilíbrio mecânico enquanto acomodam estados não uniformes de tensão ou deformação.

Uma definição alternativa de tensão superficial que pode ser aplicada tanto a sólidos como a líquidos é dada por:

$$\gamma = G^s - \sum_i \Gamma_i \cdot \mu_i \quad \text{Equação 4}$$

Onde, G^s é a energia livre de superfície por unidade de área, e Γ_i é a adsorção específica do i-ésimo componente tendo um potencial químico μ_i .

Essa expressão envolve somente quantidades integrais que são indiferentes se o caminho feito para alcança-las é isotérmico e reversível. Um último aspecto a ser considerado reside no fato da tensão superficial variar com a temperatura, onde com o aumento da temperatura há uma diminuição da tensão superficial (exceção feita para alguns metais), sendo que esta relação é quase sempre linear.

Deste modo, em experimentos envolvendo tensão superficial se faz necessário que não ocorra grandes variações de temperatura. Para Yang e colaboradores (2010), as tensões superficiais e os ângulos de contato estático de polímeros fundidos são parâmetros físico-químicos importantes em processos de engenharia de polímeros, tais como o processo de micro formação, moldagem por injeção, moldagem por sopro e assim por diante. As características da superfície do polímero se tornam mais notáveis com a diminuição do tamanho da partícula e o aumento da proporção superfície-volume. Por exemplo, o efeito de tensão de superfície aumenta quando diminui o tamanho da partícula. A tensão superficial influencia no enchimento da microestrutura, tais como cantos, curvas, matrizes de linha e a qualidade do processo de enchimento, em micro injeção de moldagem podem ser melhoradas (YANG, 2010).

A molhabilidade (umedecimento) é o deslocamento de um fluido sobre outra superfície. Trata-se, portanto de pelo menos três fases, duas das quais devem ser fluidos (SHAW, 2003). A consideração seguinte será restringida ao umedecimento na qual um gás (normalmente ar) é deslocado por um líquido na superfície de um sólido. Um agente molhante é uma substância (tensoativa), que promove o efeito (SHAW, 2003).

Quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana ela poderá espalhar-se como um filme mais ou menos uniforme, ou permanecer como uma gota, com um ângulo de contato com a superfície sólida (MEYERS, 1999).

Medidas de ângulo de contato são usuais como um meio de caracterizar os estados físicos e químicos de superfícies complexas (MEYERS, 1999). A medida de ângulo de contato entre uma gota e uma superfície sólida pode esclarecer muitos processos importantes, tais como molhabilidade, adsorção, adesão, e características da superfície incluindo homogeneidades químicas, limpeza e orientação molecular (YANG, 2010).

O ângulo de contato é definido como o ângulo (medido no líquido), formado na junção de três fases, por exemplo, junção sólido/líquido/gás.

Este pode ser determinado matematicamente a partir de tensões superficiais que podem ser encaradas como forças ao longo do perímetro de uma gota (figura 5, e equação 5), através da equação de Young (GOODWIN, 1979):

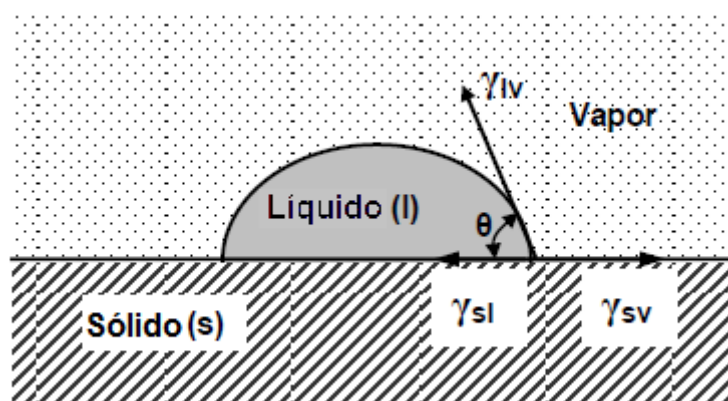


FIGURA 5: COMPONENTES DA TENSÃO INTERFACIAL NECESSÁRIA PARA A DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE YOUNG. (REF. PEREIRA, 2003).

$$\gamma_{s/v} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/v} \cos\theta$$

Equação 5

Onde:

- $\gamma_{s/v}$ é a tensão superficial na interface sólido-gás,
- $\gamma_{s/l}$ é a tensão superficial na interface sólido-líquido,
- $\gamma_{l/v}$ é a tensão superficial na interface líquido-gás,
- θ é o ângulo de contato entre a gota e o sólido.

O sólido se mostrará completamente umedecido pelo líquido se o ângulo de contato for nulo, e somente parcialmente umedecido se o ângulo de contato tiver um valor finito.

As medidas de ângulo de contato para gotas de tamanho crescente da origem ao ângulo de contato de avanço são denominadas θ_A e a medida do ângulo de contato de gota de tamanho decrescente da origem ao ângulo de contato de recesso é denominado θ_R .

Os ângulos de contato são estáticos ou dinâmicos dependendo se a fronteira líquido-sólido-ar é estacionária ou se move durante o processo de medição.

Para medidas de ângulos de contato estático o método mais utilizado é o da gota séssil ou gota pendente, onde uma gota é colocada sobre uma determinada superfície e o ângulo que ela forma com a superfície durante o avanço ou recesso é medido por um equipamento, o qual utiliza um sistema de captura de imagem da gota para determinar matematicamente os ângulos (conforme descrito no método). Este tipo de medida é relativamente simples.

Na tabela 3 estão expressos algumas substâncias e seus valores de tensão de superfície crítica, que nos permite entender um pouco mais sobre este assunto e aplicar seus conceitos nos precursores usados para preparação dos compósitos poliméricos.

TABELA 3: VALORES DE TENSÃO DE SUPERFÍCIE CRÍTICA DE MOLHABILIDADE (Γ_c , mN.cm⁻¹) DE VÁRIOS MATERIAIS SÓLIDOS.

Sólido	σ_c	Sólido	σ_c
Teflon	18	Cobre	60
Poli(trifluoretileno)	22	Prata	74
Poli(fluoreto de vinilideno)	25	Sílica (desidratada)	78
Poli(fluoreto de vinila)	28	Anatase (TiO ₂)	92
Polietileno	31	Grafite	96
Poliestireno	33	Chumbo	99
Poli(álcool vinílico)	37	Estanho	101
Poli(cloreto de vinila)	39	Ferro	106
Poli(cloreto de vinilideno)	40	Óxido férrico	107
Poli(tereftalato de etileno)	43	Sílica hidratada	123
Nylon 6.6	46	Rutilo (TiO ₂)	143

Baseado em Meyers, 1999.

3.0 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar materiais lamelares diversos, preparar formulações com polietileno de alta densidade (PEAD) e estudar as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos compósitos obtidos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar hidroxissais lamelares (HSL) de zinco, intercalados com os ânions de alaranjado de metila e alaranjado II;

Sintetizar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Zn:Al na razão molar 2:1, intercalados com os ânions de alaranjado de metila e alaranjado II;

Incorporar os HSL e HDL em uma matriz de polietileno de alta densidade (PEAD), utilizando uma extrusora dupla rosca;

Caracterizar e avaliar suas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos;

Caracterizar os materiais lamelares precursores (HSL e HDL) e compósitos poliméricos por DRX, espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), UV-vis, análise térmica (TGA, DSC, DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Propor os materiais lamelares como alternativas para a obtenção de compósitos poliméricos multifuncionais.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- Cloreto de zinco (ZnCl_2), SYNTH - PA;
- Cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), VETEC – PA;
- Hidróxido de sódio micro perolado (NaOH), VETEC - PA;
- Alaranjado de metila na forma de sal de sódio ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$), MERCK - PA;
- Alaranjado II na forma de sal de sódio ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}$), MERCK - PA;
- Polietileno de alta densidade (PEAD), Braskem (com especificações no anexo C).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese do hidroxicloreto de zinco (HCZ)

Em um reator contendo 100 mL de água bidestilada/desaerada, adaptado com agitação magnética, atmosfera de nitrogênio e controle de pH foram acrescentadas duas soluções (Figura 6).

A primeira solução contendo 0,030 mol de ZnCl_2 foram dissolvidos em 70 mL de água bidestilada/desaerada ($0,429 \text{ mol.L}^{-1}$) e a segunda para controle de pH, NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ / 100 mL). Durante toda a adição, que ocorre gota-a-gota, o pH foi mantido próximo à neutralidade. Após adição de todo o volume da solução de sal a mesma permaneceu sob agitação magnética por 24 horas sob atmosfera ambiente. Em seguida o produto foi extraído por centrifugação a 4500 rpm por 20 minutos e lavado com água bidestilada por 10 vezes (MARANGONI, 2009). O produto branco obtido foi seco em estufa à vácuo na temperatura de 60°C e -350 mmHg, por um período de 48 horas. Esta metodologia foi repetida 3 vezes obtendo-se o mesmo

resultado, com a quantidade necessária para o desenvolvimento de todo o trabalho (MARANGONI, 2009; CREPALDI E VALIM, 1998; CURSINO 2010).

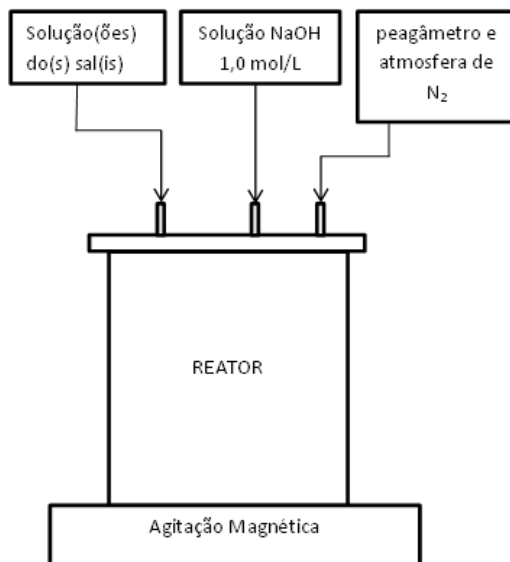


FIGURA 6: ESQUEMA DE REATOR UTILIZADO PARA SÍNTESE DE HSL E HDL POR COPRECIPITAÇÃO.

4.2.2 Síntese do hidroxissal de zinco intercalado com ânions dos corantes: alaranjado de metila (HSL-AM) e alaranjado II (HSL-AII).

Foram seguidos os procedimentos do item anterior, com a substituição da água no reator por uma solução contendo os sais de sódio dos corantes alaranjado de metila e alaranjado II. Foram utilizados 10 mmol de corantes alaranjado de metila (100 mL / 0,1 mol.L⁻¹) e alaranjado II (100 mL / 0,1 mol.L⁻¹) na forma de sais de sódio para 30 mmol de cloreto de zinco (70 mL / 0,429 mol.L⁻¹).

A razão molar corante:Zn durante a síntese foi sub-estequiométrica (0,33), sendo necessária a proporção de 0,40, considerando-se o fato de que a fórmula esperada para o composto possui a razão de corante para zinco de (2:5 = 0,40). A escolha desta proporção foi de interesse na aplicação destas cargas obtidas, que serão detalhadas nos resultados após incorporação em matriz polimérica de PEAD. O sólido obtido foi centrifugado, lavado com água por 10 vezes e seco em estufa à

60 °C e - 350 mmHg por 48 horas. A síntese foi repetida por 3 vezes (MARANGONI, 2009 e CURSINO 2010).

4.2.3 Preparação dos compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD) puro, com cargas dos corantes na forma de sal de sódio (Na-AM e Na-AII) e dos hidroxissais lamelares intercalados com ânions dos corantes (HSL-AM e HSL-AII).

Os compósitos poliméricos foram preparados pelo método de fusão. A temperatura de fusão do polímero (139 °C) determinada por DSC foi aumentada para 160 °C de forma a garantir uma boa homogeneização de processamento e garantir que toda a matriz estaria fluida o suficiente na preparação dos corpos de prova. Os compósitos foram preparados em uma extrusora do tipo dupla rosca co-rotante, localizada no LAQMA-UFPR (Figura 7A), utilizando-se um tempo de 5 minutos para total homogeneização. Após extrusão a mistura foi coletada pela extremidade inferior do cilindro da injetora (Figura 7B) na mesma temperatura e os corpos de prova foram injetados segundo norma ASTM D638-10. Foram necessários três processos de cada proporção utilizada, para a preparação do número de corpos de prova dos compósitos necessários para atender as análises subsequentes deste trabalho. As proporções em massa de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 % da carga foram utilizadas na matriz de PEAD. As cargas utilizadas foram: hidroxicloreto de zinco (HCZ), Alaranjado de metila na forma de sal de sódio (Na-AM), hidroxissal de zinco intercalado com ânion do alaranjado de metila (HSL-AM), alaranjado II na forma de sal de sódio (Na-AII) e hidroxissal de zinco intercalado com ânion do alaranjado II (HSL-AII). As condições utilizadas para preparação dos compósitos poliméricos estão descritas na Tabela 4. As nomenclaturas utilizadas para identificar os compósitos e suas respectivas cargas foram: polietileno de alta densidade (PEAD) contendo hidroxicloreto de zinco (HCZ) (PEAD+HCZXX) onde XX significa a porcentagem da carga em relação à massa do polímero. Com o alaranjado de metila sal de sódio, (PEAD+AMXX) e com o alaranjado II sal de sódio, (PEAD+AIIXX). Para o ânion alaranjado de metila intercalado no hidroxissal de zinco (HSL-AM) (PEAD+HSL-AMXX) e com o ânion alaranjado II intercalado no hidroxissal de zinco (PEAD+HSL-AIIXX).



FIGURA 7: (A) EXTRUSORA UTILIZADA PARA FUSÃO E INCORPORAÇÃO DOS COMPÓSITOS E (B) INJETORA PARA INJETAR CORPOS DE PROVA (ASTM - D638-10)

TABELA 4: CONDIÇÕES DE TRABALHO UTILIZADO PARA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PEAD COM AS CARGAS (HCZ, NA-AM, NA-AII HSL-AM E HSL-AII).

Extrusora		Injetora	
Temperatura	160 °C	Temperatura do cilindro	160 °C
Velocidade da rosca	110 rpm	Temperatura do molde	40 °C
Tempo de homogeneização	5 min.	Pressão de injeção	320 Bar
Coleta do material extrudado na parte inferior do cilindro da injetora, com injeção simultânea no molde para formação do corpo de prova.		Tempo de injeção	5 s
		Pressão de recalque	160 Bar
		Tempo de recalque	5 s

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal marca INSTRON, modelo 5567 (LAQMA-UFPR) equipado com uma célula de carga de 1kN. Utilizou-se de 7 a 9 corpos de prova, mantidos em condições

ambiente, com umidade variando de $55 \pm 10 \%$ e temperatura de $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os corpos de prova injetados possuíam as dimensões da região de análise de: largura de 3,18 mm e espessura média de $2,8 \pm 0,1 \text{ mm}$. As garras pneumáticas foram distanciadas em 2,0 cm conforme preconiza a norma ASTM D638-10 (V), usando uma velocidade de ensaio em 10 mm/min. Seguindo a norma ASTM D638-10, para cada corpo de prova, mediu-se a espessura em micrômetro digital acoplado ao computador e a média de 5 medidas foi utilizada para a análise dos resultados.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HSL E HDL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando um tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), utilizando uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As análises foram obtidas a uma velocidade de 2°min^{-1} e passo de $0,02^{\circ}$ (Departamento de Química-UFPR). Várias análises foram feitas em um equipamento SHIMADZU modelo XRD-7000 do departamento de Física (LORXI-UFPR), os dados foram coletados com uma corrente de 20 mA e tensão de 40 kV. Antes das medidas, as amostras foram moídas e os materiais foram colocados em uma cavidade numa lâmina de vidro ou alumínio e prensados manualmente com o auxílio de uma lâmina de vidro. Os corpos de prova preparados por extrusão e injeção, foram colocados em um porta amostras de alumínio vazado, construído exclusivamente para esta finalidade. As caracterizações dos precursores HSL e HDL foram processadas com uma velocidade de varredura em 2θ com $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$, enquanto os corpos de prova, por possuírem baixos teores de carga, foram analisados com velocidade de $0,5^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HSL E HDL POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram coletados em espectrofotômetro Biorad modelo FTS 3500 GX (DQ-UFPR).

As análises de FTIR foram feitas com incorporação de cerca de 1 % de amostra em brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico, para confecção de pastilhas. As misturas foram homogeneizadas por leve maceração, prensadas a 6 toneladas durante 30 segundos e as leituras realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} e utilizando-se KBr puro como referência. É importante ressaltar que durante a preparação das pastilhas para a medidas de FTIR, os compostos lamelares precisam de uma atenção especial já que podem sofrer danos estruturas após longos processos de maceração, produzindo artifícios que podem dificultar as análises. Um efeito muito comum é a incorporação de carbonato à amostras.

4.6 QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) em solução e filme plástico foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV2401PC. A região de varredura utilizada foi de 190-900 nm e a amostra líquida foi preparada por solução aquosa em meio ácido. Para as análises dos corantes, seus sais de sódio (Na-AM e Na-AII) foram dissolvidos em solução de ácido nítrico 2,5 mmol.L^{-1} e construída uma curva de calibração, utilizando o método dos mínimos quadrados para quantificação (VOGEL, 2008).

Para o Na-AM partiu-se de 10,06 mg em 100 mL de solução e para o Na-AII partiu-se 10,10 mg em 100 mL de solução respectivamente. Para o ânion alaranjado de metila intercalado no hidroxissal (HSL-AM) e o ânion alaranjado II intercalado no hidroxissal (HSL-AII) utilizou-se 5,16 mg e 5,08 mg respectivamente, sendo necessário acidificar com gotas de HNO_3 concentrado para dissolução do hidroxissal, liberando o ânion e efetuando as diluições necessárias para análise.

Os filmes dos compósitos foram analisados antes e após exposição à radiação por UVC, utilizando um porta amostra de alumínio vazado (Figura 8), confeccionado especificamente para aquisição do espectro pelo método de absorvância.



FIGURA 8: CUBETA DE ALUMÍNIO UTILIZADA COMO PORTA AMOSTRA DE FILMES PARA ANÁLISE DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS EXPOSTOS A RADIAÇÃO POR UVC.

4.7 ANÁLISE DOS COMPÓSITOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento marca Netzsch, modelo DSC 204F1 MAIA. As condições de análise foram em cadinhos de alumínio com tampa, taxa de aquecimento / resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, fluxo de nitrogênio ultra-puro de $40\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

Os precursores dos compósitos denominados (PEAD, HCZ, HSL-AM, HSL-AII, HDL-AM, HDL-AII). As amostras foram inicialmente aquecidas a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se nesta temperatura durante 2 min e resfriadas a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, aquecidas até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriadas a temperatura ambiente, utilizando-se este segundo ciclo de aquecimento/resfriamento para avaliar o comportamento térmico.

Para os compósitos poliméricos de PEAD contendo as cargas de HDL intercalados alaranjado de metila (HDL-AM) e alaranjado II (HDL-AII), as condições de aquecimento/resfriamento são as mesmas do hidroxissal, porém dois ciclos de aquecimentos e um resfriamento foram utilizados. Nestes compósitos registraram-se dois ciclos de aquecimentos e um resfriamento, para avaliar o comportamento térmico e alterações dos compósitos por temperatura.

4.8 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)

As medidas de análise térmica (TGA – termogravimetria e DTA – análise térmica diferencial calculada) foram realizadas em um aparelho METTLER TOLEDO TGA/S-DTA 851 E, utilizando cadinhos de alumina e de platina 150 μ L (LAMIR-UFPR). As análises foram conduzidas sob fluxo de oxigênio de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Algumas medidas foram realizadas em um equipamento Netzsch, modelo STA449 F1 Júpiter, utilizando cadinhos de alumina e fluxo de nitrogênio comercial de 40 mL.min⁻¹ (podendo conter traços de oxigênio).

4.9 PREPARAÇÃO DOS FILMES DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DOS CORANTES NA MATRIZ

Os filmes dos compósitos de PEAD com Na-AM e HSL-AM foram preparados após extrusão, prensados a 160 °C usando filme de poli(acetato de vinila) (PVAc) como molde, entre chapas de alumínio.

As condições utilizadas foram 2 toneladas durante 3 minutos; 4 toneladas durante 3 minutos e 6 toneladas durante 2 minutos com resfriamento ambiente e desmoldagem. Estes filmes foram limpos com algodão e acetona, para remoção de PVAc adsorvido e cortados em fitas com lâminas de bisturi, largura de 10 mm e comprimento 40 a 50 mm e com espessura de 113 ± 2 μ m.

Estes filmes foram avaliados por absorbância no espectrofotômetro de UV-vis antes e após exposição à radiação UVC em câmara própria localizada no Laboratório de Química de Desenvolvimento de Técnicas Avançadas para Tratamento de Resíduos (TECNOTRATER) no Departamento de Química - UFPR. Na figura 9A, podemos ver uma foto digital dos corpos de prova e exposição à radiação por UVC. A radiação UVC efetuou-se com a utilização de uma lâmpada de sódio, removendo o bulbo e distanciou-se dos filmes 10 cm, com auxílio de um

medidor de incidência próximo aos filmes conforme podemos ver na Figura 9B mediu-se a radiação.

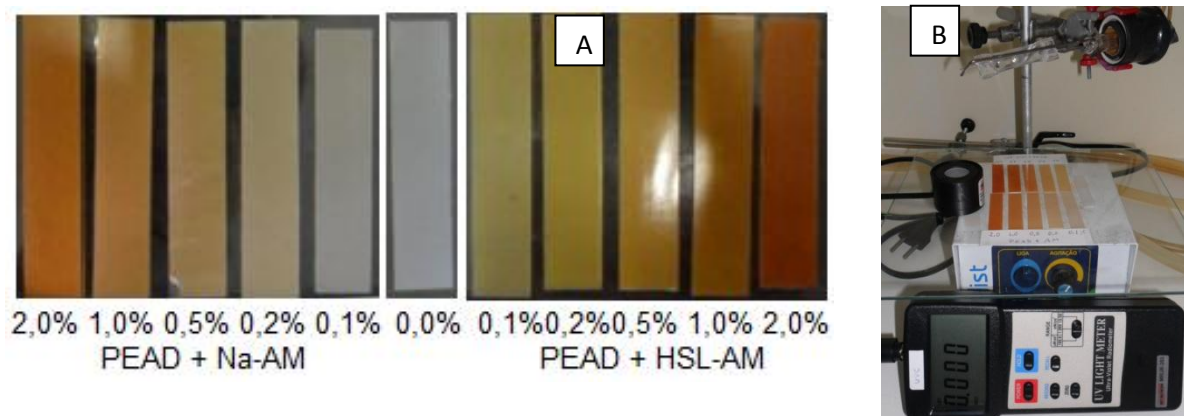


FIGURA 9: A) FOTO DOS FILMES PREPARADOS PARA ANÁLISE FOTO-OXIDATIVA DAS CARGAS NA MATRIZ DE PEAD E B) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISE.

4.10 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

4.10.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) contendo íons Cl na razão molar 2:1 de Zn:Al.

Os hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al na razão molar de 2:1 foram preparados pelo método de coprecipitação. Foram preparadas soluções com água bidestilada/desaerada contendo $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,8286g (20,0 mmol), ZnCl_2 , 5,452g (40,0 mmol) em 100 ml de água e separadamente 200 mL de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Essas soluções de sais e NaOH foram gotejadas simultaneamente em um reator acoplado com pHmetro, agitador magnético, atmosfera de nitrogênio, contendo 100 mL de água, mantendo o pH próximo a neutralidade até consumo de toda solução de sais. O produto permaneceu em contato com a solução mãe sob aquecimento de 70 °C e agitação magnética por 24 horas. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água destilada cinco vezes e seco em estufa a vácuo à -

350 mmHg, temperatura de 60 °C, por um período de 48 horas (MARANGONI, 2009 e CURSINO 2010).

4.10.2 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares na razão molar 2:1 de Zn:Al (HDL) intercalados com os ânions AM e AII

O procedimento seguido foi o mesmo do anterior, sendo as soluções gotejadas no reator o qual continha uma solução com um excesso de três vezes (3x) em relação à capacidade de troca aniônica do corante de interesse dos respectivos sais de sódio alaranjado de metila (Na-AM) e alaranjado II (Na-AII).

Após a adição das soluções, o material em suspensão com coloração laranja permaneceu sob agitação magnética por 24 horas. Em seguida os precipitados foram separados por centrifugação, lavados com água destilada por 10 vezes e secos em estufa a vácuo na temperatura de 60 °C e -350 mmHg por um período de 48 horas (MARANGONI, 2009 e CURSINO 2010).

4.10.3 Caracterização das cargas por hidrofobicidade (Energia de Superfície)

As amostras de hidroxissais lamelares (HSL) de zinco intercalados com ânions alaranjado de metila (HSL-AM), alaranjado II (HSL-AII) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) de zinco e alumínio na razão molar 2:1, também com os mesmos corantes (HDL-AM) e (HDL-AII), foram preparadas através de prensagem em um pastilhador. Utilizou-se cerca de 150 mg de amostra para cada pastilha, prensada a 6 toneladas durante 30 segundos. Para medida do ângulo de contato foram utilizados três solventes: diiodometano (CH_2I_2), água milli-Q (H_2O) e glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

Os solventes foram escolhidos para determinar a energia de superfície e inferir a compatibilidade desses materiais com o polímero. No procedimento de análise, utilizou-se 1,5 μL de cada um dos solventes liberados na extremidade da agulha, com aproximação da base contendo a pastilha manualmente, para se

transferir a gota sobre a superfície. Em seguida, capturou-se a imagem e com uso do software do equipamento, traçou-se uma linha base e manualmente determinou-se a forma da gota para calcular o ângulo direito e esquerdo. Após determinação dos valores, foram utilizados de 8 a 20 medidas de ângulo para obter a média e o desvio padrão ou incerteza. Esta média e desvio padrão foram usados para calcular a energia de superfície, pelo método utilizado pelo equipamento “WU”, usando o software do equipamento com os solventes identificados como referência. As medidas foram realizadas no Laboratório de Biopolímeros, localizado no Departamento de Química - UFPR.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E HIDROXISSAIS

5.1.1 Caracterizações dos hidroxissais por Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se transformada de Fourier (Figura 10 e Tabela 5), observou-se que as bandas características do HCZ, em 3440 cm^{-1} e 1616 cm^{-1} relacionadas às deformações das hidroxilas presente na água e nas lamelas dos hidroxissais.

O modo vibracional observado em 453 cm^{-1} está relacionado à ligação M-O e em 731 cm^{-1} , à ligação O-M-O (Figura 10B). Já para o HSL-AM observou-se principalmente a alteração na frequência de vibração do grupo sulfônico presente na estrutura do corante, de 1042 cm^{-1} , sofrendo deslocamento para 1032 cm^{-1} no estiramento simétrico e de 1194 cm^{-1} para 1165 cm^{-1} no antissimétrico. Outra observação importante é que as bandas se tornam mais alargados quando o ânion do corante está intercalado o que sugere uma restrição do grau de liberdade dessas vibrações, no entanto, estas alterações significativas somente são observadas no grupo sulfônico presente na estrutura do corante (Figura 11A).

Para o HSL-AII (ânion alaranjado II) intercalado, também se observou alterações significativas nos valores das frequências de vibração do grupo sulfônico presente, no estiramento simétrico, deslocando de 1036 cm^{-1} para 1032 cm^{-1} e no antissimétrico de 1206 cm^{-1} para 1163 cm^{-1} , respectivamente.

A Figura 11 mostra as estruturas químicas dos corantes e uma sugestão do arranjo dos ânions intercalados, sendo que esses serão usados de base tanto para interpretação dos espectros de FTIRs, difratogramas de raios X, imagens obtidas por MEV, medidas de análise térmica (TGA/DTA e DSC), energia superficial através do

ângulo de contacto, além do comportamento desses materiais após inserção no PEAD.

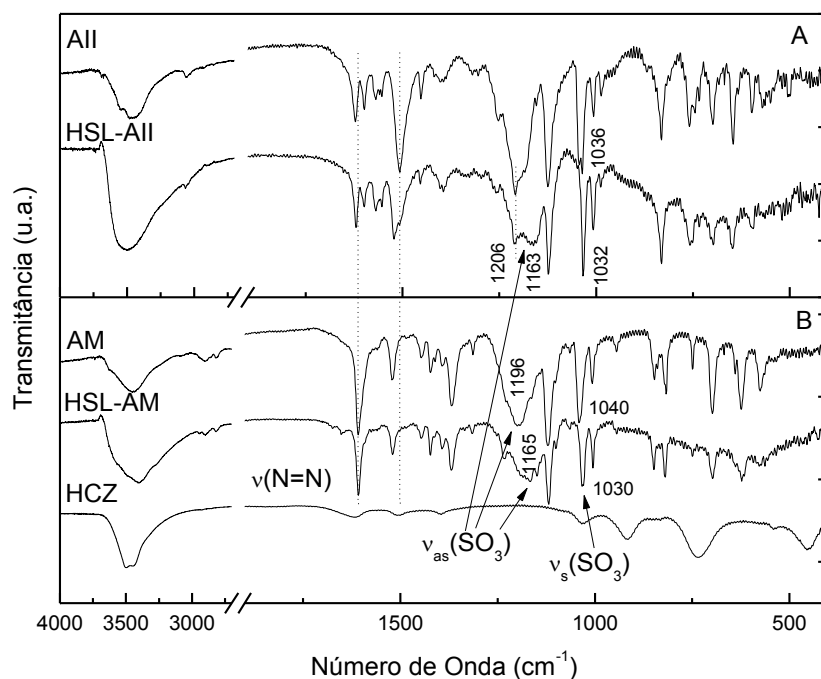


FIGURA 10: ESPECTROS DE FTIR A: ALARANJADO II (AII) E HIDROXISSAL DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO II (HSL-AII) E B: ALARANJADO DO METILA (AM), HIDROXISSAL DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E HIDROXICLORETO DE ZINCO (HCZ).

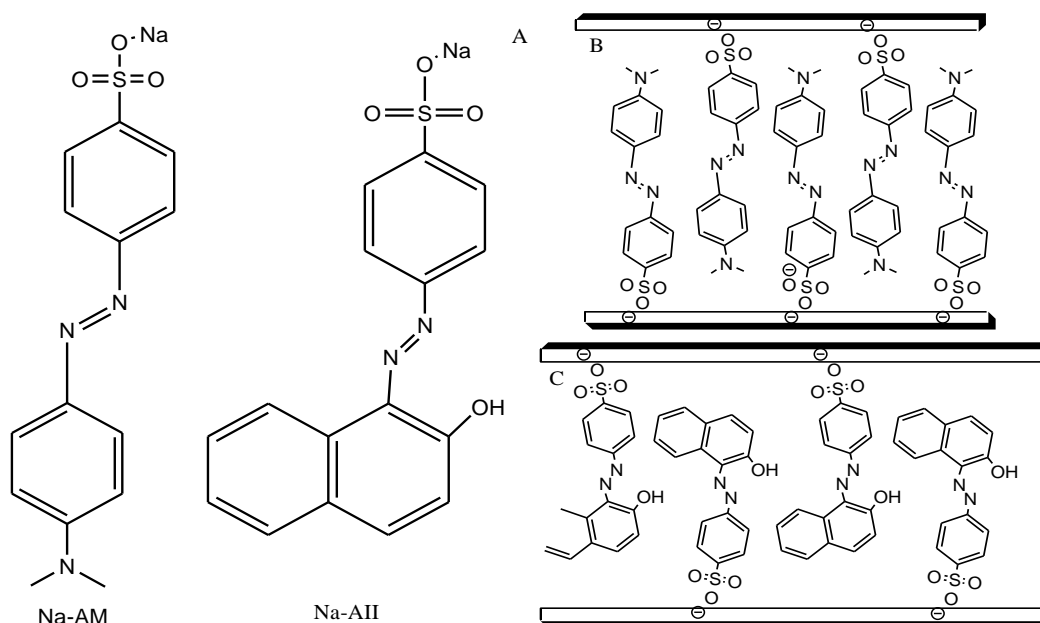


FIGURA 11: (A) ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (Na-AM e Na-AII) e (B e C) E DE SEUS ÂNIONS INTERCALADOS NOS HSL.

TABELA 5: VALORES DE FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA, ALARANJADO II E SEUS ÂNIONS INTERCALADOS EM HIDROXISSL DE ZINCO A PARTIR DO ÂNION CLORETO.

All (cm ⁻¹)	HSZ-All (cm ⁻¹)	AM (cm ⁻¹)	HSZ-AM (cm ⁻¹)	Atribuições
597	597	574	574	v (M-O-H), v (O-M-O)
646	646	623	623	Ligações C-H e C-C de anel
697	697	698	697	
733 e 758	733 e 758	749	748	Ligações C-S, C-N e C- CH
831 e 986	831 e 988	815 e 846	819 e 848	
1006	1006	1006	1006	
1036	1032	1042	1032	Estiramento simétrico SO ₃
1122	1124	1120	1118	Ligações C-S
1206 e 1196	1206 e 1163	1196	1168	Estiramento Antissimétrico de SO ₃
1210 e 1252	1212 e 1254	1315	1315	Ligações C-S, C-N e C- CH
1396	1394	1370	1368	
1452	1452	1422 e 1446	1422 e 1445	
1508	1508	1520	1520	Ligações N-N
1621	1621	1608	1608	Ligação C=C do anel aromático
		2817 e 2898	2817 e 2899	Estiramento C-H de CH e CH ₃
3400-3500	3400-3500	3400-3500	3400-3500	OH de água e das lamelas do HSL

MARANGONI, 2009.

5.1.2 Caracterização dos hidroxissais por difração de raios X.

Nesta técnica de caracterização, os hidroxissais que são compostos lamelares, os quais, devido ao seu crescimento preferencial e orientação no porta-amostras, são caracterizados pela exposição dos seus picos basais (indicados com números inteiros nos difratogramas de raios X da Figura 12. Para diminuir o erro, todos os cálculos dos espaçamentos basais foram obtidos dos picos de maior ordem possível nestes compostos sintetizados. O pico de maior ordem considerado é aquele que se repete sequencialmente por multiplicidade do primeiro considerado $n = 1$. Na caracterização do hidroxicloreto de zinco (HCZ), foram verificados picos

característicos esperados para esta estrutura lamelar, sendo que a distância basal calculada foi de 7,7Å.

No hidroxissal de zinco intercalado com ânion do corante alaranjado de metila (HSZ-AM), verificamos a presença de uma série de picos basais, onde foi obtida distância de 23,82 Å, demonstrando que o ânion do corante está presente entre as lamelas do hidroxissal de zinco. Este HSL-AM, após exposição a 160 °C durante uma hora, a carga mostrou ser estável termicamente, somente diminuindo a distância basal de 23,82 Å para 22,09 Å devido à remoção de moléculas de água presente entre as lamelas no ânion do corante intercalado (não mostrado).

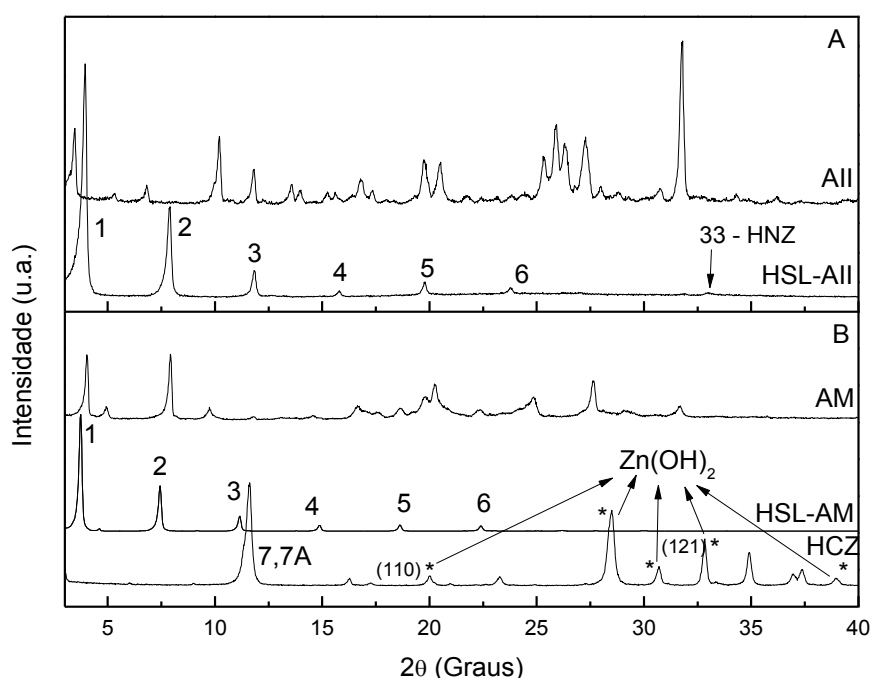


FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A): ALARANJADO II (AII), HIDROXICLORETO DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO II (HSL-AII), (B): HIDROXICLORETO DE ZINCO (HCZ), HIDROXICLORETO DE ZINCO INTERCALADO COM ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E ALARANJADO DE METILA (AM).

No caso do composto com ânion do corante alaranjado II intercalado (HSZ-AII), uma série de picos de difração basais característica também foi observada, onde a partir do pico de maior ordem possível, foi obtida uma distância basal de 22,49 Å, demonstrando de igual forma que o ânion do corante está presente entre as lamelas do hidroxissal de zinco. Um fator importante a ressaltar é que o HSL-AII

apresenta um sinal em 33° indicando estrutura semelhante ao hidroxinitrato de zinco. Para o HSL-AM não são observados sinais que caracterizem estrutura semelhante a células unitárias de compostos já descritos na literatura, portanto não foi possível indexar os picos basais dos compostos contendo os ânions dos corantes. Os picos do HCZ marcados com “*” são atribuídos ao hidróxido de zinco sendo indexados como: (110) 20° ; (121) 32° e (012) 38° respectivamente.

Na tabela 6 estão mostrados os cálculos das distâncias basais para os hidroxissais preparados, sendo utilizado para definição da estrutura o maior valor ou ordem de número 6.

TABELA 6: VALORES DAS DISTÂNCIAS BASAIS PARA OS HIDROXISSAIS INTERCALADOS COM ÂNIONS CLORETO E CORANTES ALARANJADO DE METILA E ALARANJADO II.

Pico	HCZ			HSL-AM			HSL-AII		
	2θ ($^\circ$)	n	d (Å)	2θ ($^\circ$)	n	d (Å)	2θ ($^\circ$)	N	d (Å)
1	11,58	1	7,64	3,72	1	23,75	3,94	1	22,43
2	23,28	2	7,64	7,44	2	23,76	7,88	2	22,43
3	34,92	3	7,70	11,16	3	23,78	11,82	3	22,46
4	-	-	-	14,88	4	23,81	15,80	4	22,43
5	-	-	-	18,62	5	23,82	19,76	5	22,46
6	-	-	-	22,40	6	23,82	23,78	6	22,49

Valores baseados na lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

5.1.3 Caracterização dos hidroxissais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Quando os hidroxissais de zinco intercalados com os ânions AM e AII são avaliados por microscopia eletrônica de varredura (Figura 13 a e b), são observados cristais na forma de placas como esperado para a morfologia de compostos lamelares. Não existem diferenças aparentes nas dimensões dos cristais obtidos pela intercalação dos ânions.

Considerando-se que os cristais possuem dimensões laterais submicrométricas e que esses materiais apresentam uma grande razão de aspecto (dimensões maiores ao longo do plano das lamelas em relação à direção perpendicular das lamelas), mesmo sem um processo de delaminação, os materiais compósitos contendo essas cargas podem ser classificados como nanocompósitos, já que apresentam pelo menos uma dimensão (espessura) como medida menor que 100 nm ($0,1\ \mu\text{m}$).

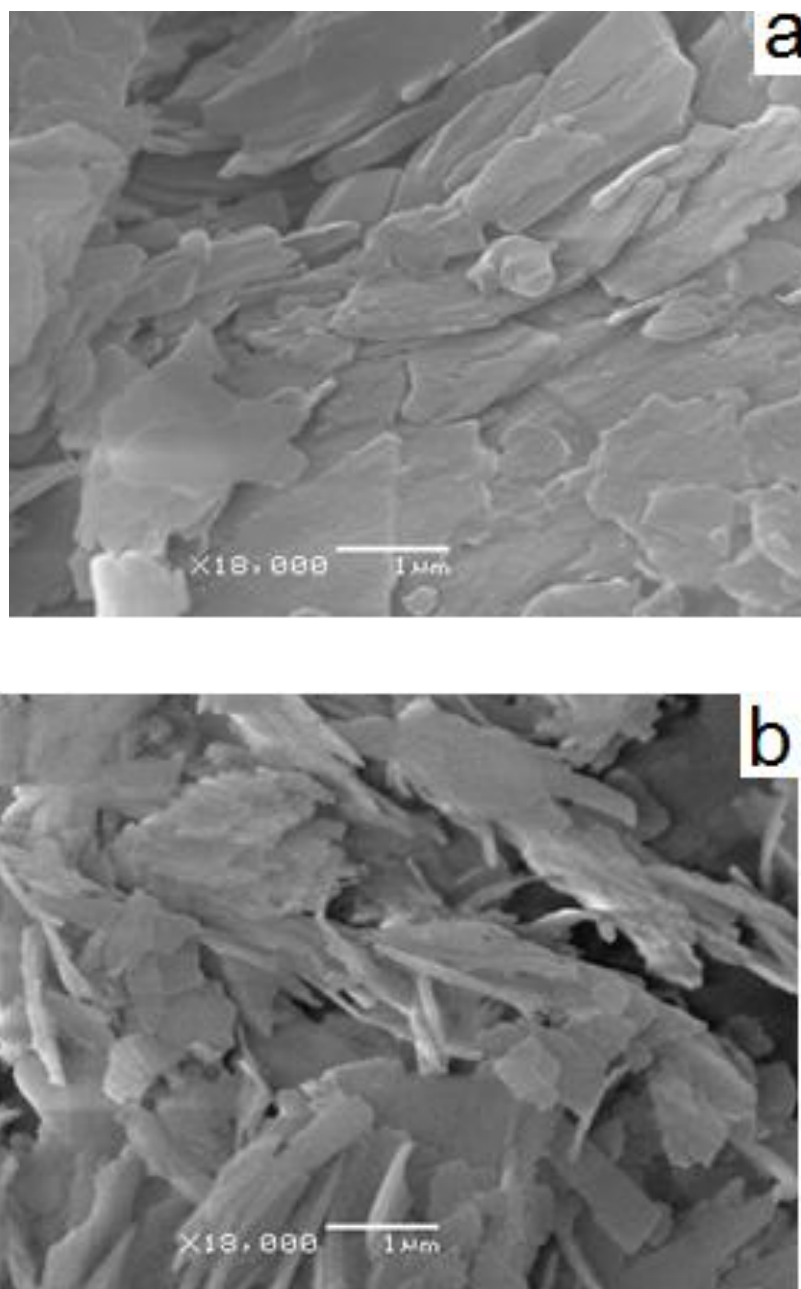


FIGURA 13: MICROGRAFIAS DOS HIDROXISSAIS: HSL-AM (a) E HSL-AII (b) COM AMPLIAÇÕES DE 18000X.

5.1.4 Caracterização dos hidroxissais por análise térmica (TGA/DTA).

As medidas de TGA/DTA das cargas HSL-AM, HSL-AII sintetizadas por coprecipitação, permitiram não somente avaliar as suas estabilidades térmicas sob condições oxidantes como também a determinação do teor de água, assim como as suas fórmulas moleculares. No hidroxissal contendo o ânion alaranjado de metila (HSL-AM) (Figura 14a) são observados basicamente três eventos térmicos e perdas de massa. Os dois primeiros relacionados à remoção de água fisissorvida e intercaladas, com eventos endotérmicos, respectivamente ocorrendo em 122 e 201 °C, mostrados na curva de DTA.

O terceiro evento está relacionado à queima da matéria orgânica, processo exotérmico com pico de temperatura em 390 °C. Com base nas perdas de massa, a fórmula do hidroxissal contendo ânion alaranjado de metila intercalado pode ser determinada $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_{1,84}(\text{Cl})_{0,16} \cdot 5,54\text{H}_2\text{O})$, onde o composto pertence à mesma família do hidroxinitrato de zinco $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_{2,0} \cdot 5,54\text{H}_2\text{O})$.

Para o hidroxissal contendo o ânion alaranjado II intercalado foram observados três eventos térmicos. Os dois primeiros eventos endotérmicos observados em 114 e 187 °C na curva de DTA estão relacionados à perda de água fisissorvida e intercalada. O terceiro evento, relacionado à queima de matéria orgânica apresentando um pico exotérmico na curva de DTA com temperatura de 451 °C. Com base nas perdas de massa observadas, a fórmula calculada foi obtida $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{S})_{1,87}\text{Cl}_{0,13} \cdot 3,74\text{H}_2\text{O})$.

Observa-se que mesmo usando razão molar do metal (ZnCl_2) de 30 mmol, em relação aos corantes de 10 mmol (corante:metal = 0,33) e sabendo que pela fórmula a razão seria 2:5, (corante:metal = 0,4), verificou-se somente um pequeno teor de íons cloreto foi detectado nas fórmulas dos compostos sintetizados. A intenção dessa relação corante:metal sub-estequiométrica era preparar carga pilas interlamelares espaçadas pelos íons cloreto o que teoricamente deveria facilitar que o polímero pudesse migrar entre as lamelas e realizar a delaminação/esfoliação dos cristais da carga na matriz polimérica de polietileno durante o processo de extrusão e injeção. Estes resultados serão mais detalhadamente discutidos nos estudos dos

compósitos preparados com estes hidroxissais quando incorporados na matriz polimérica.

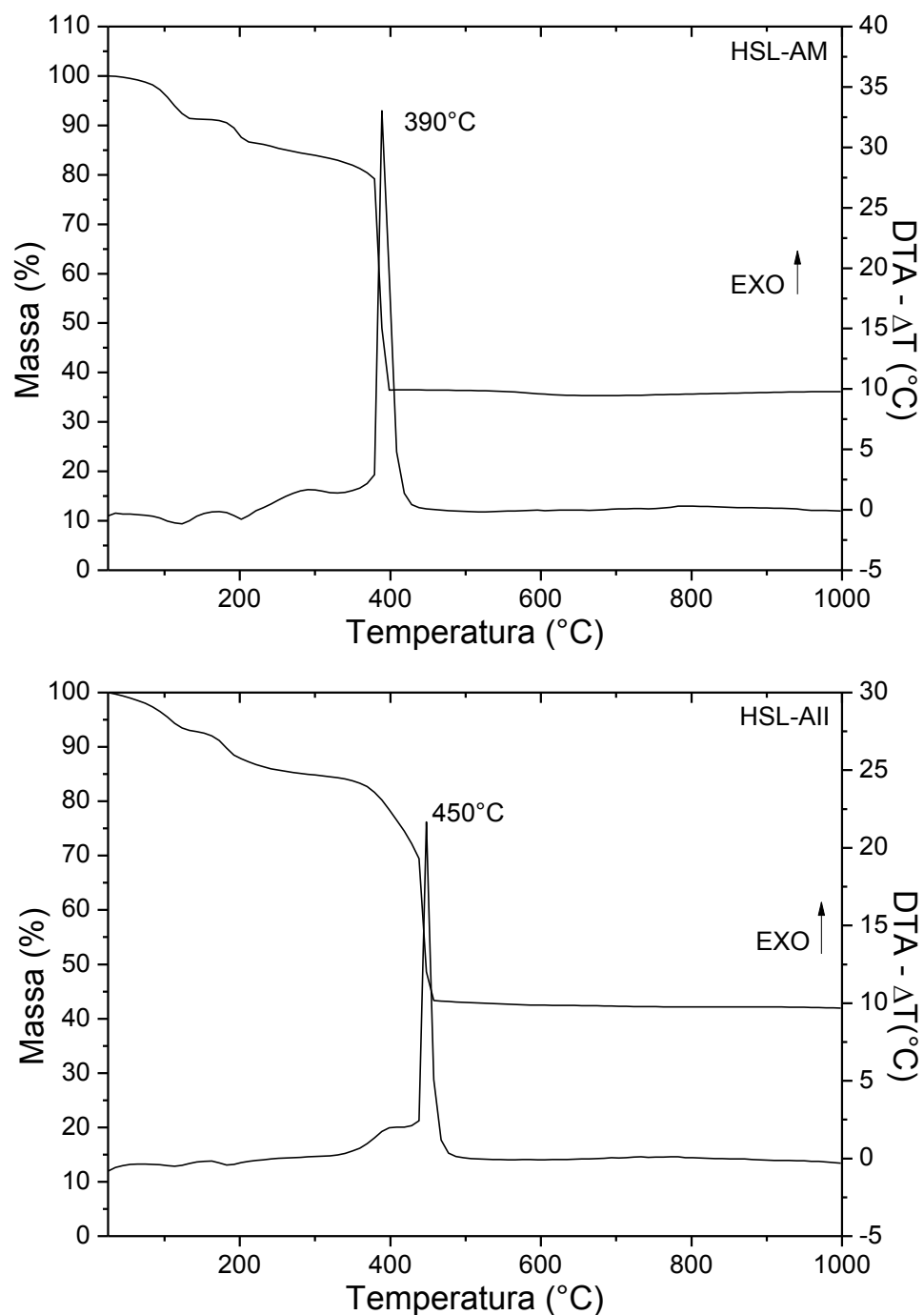


FIGURA 14: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTA DOS HIDROXISSAIS DE ZINCO INTERCALADOS COM ÂNIONS ALARANJADO DE METILA (HSL-AM) E ALARANJADO II (HSL-AII).

Além das metodologias anteriores de caracterização, efetuou-se análise de quantificação dos corantes nas cargas pela técnica de UV-vis, conforme resultados e discussões que serão apresentadas no texto que segue.

5.1.5 Caracterização dos hidroxissais por Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)

As curvas analíticas foram construídas a partir dos sais de sódio dos corantes em pH = 2,5 utilizando-se ácido nítrico. Foram feitas leituras no espectrofotômetro nas absorvâncias máximas $\lambda_{m\acute{a}x.} = 505$ nm (Figura 15A) para o sal de sódio do corante alaranjado de metila (Na-AM) e $\lambda_{m\acute{a}x.} = 483,5$ nm (Figura 15B) e para o sal de sódio do corante alaranjado II (Na-AII).

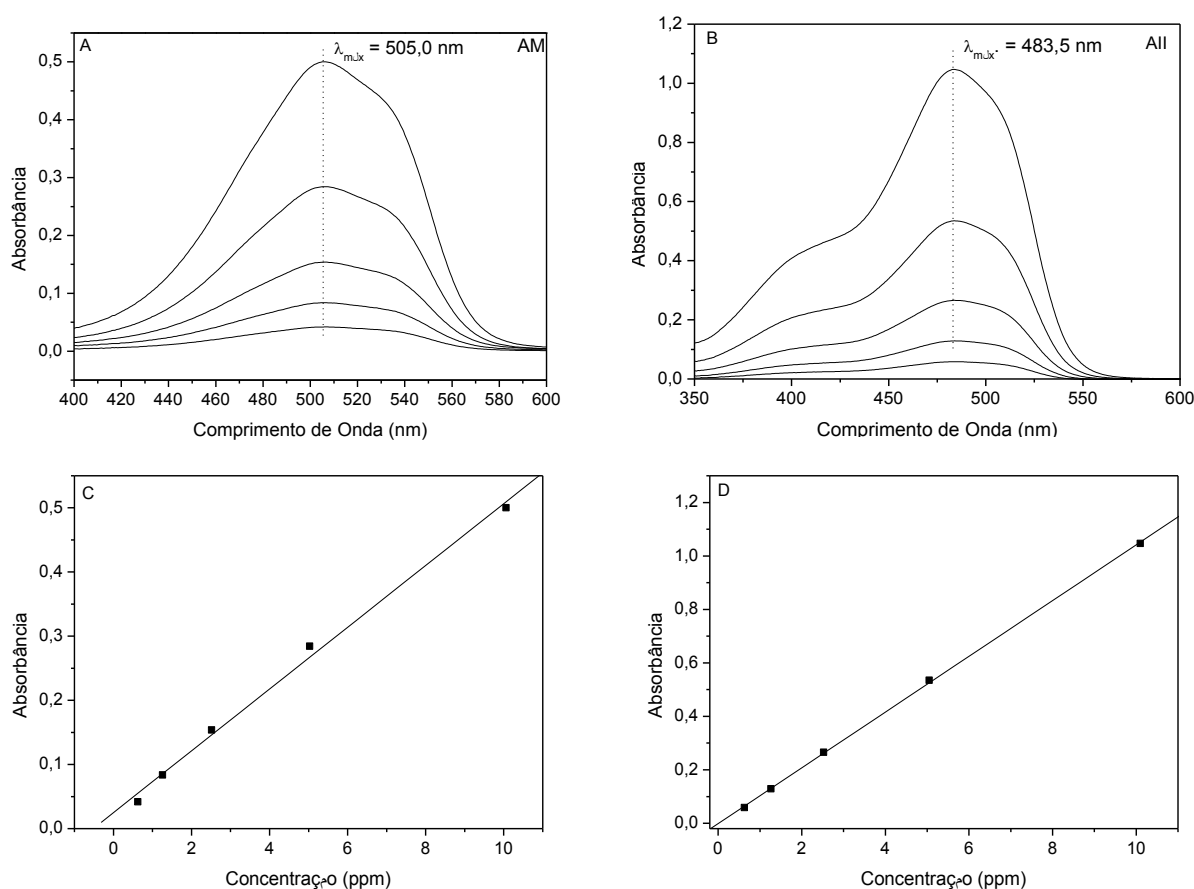


FIGURA 15: ESPECTROS DE VARREDURA DOS SAIS DOS CORANTES Na-AM (A), Na-AII (B) E SUAS ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS NOS MÍNIMOS QUADRADOS DOS Na-AM (C) E Na-AII (D).

Estas curvas foram utilizadas para determinar as porcentagens em massa do ânion do corante intercalado nos hidroxissais de zinco.

As equações utilizadas para o Na-AM e Na-AII foram:

$$A = 0,02495 + 0,04815C \quad \text{Equação 6}$$

$$A = -0,00108 + 0,10426C \quad \text{Equação 7}$$

Com base nestes valores, após dissolução em ácido nítrico do hidroxissal contendo o ânion alaranjado de metila (HSL-AM) intercalado, por correlação mostrou uma porcentagem de 49,58 % de corante intercalado em massa, compatível com os valores determinados por TGA/DTA e nas medidas de TGA/DTA a porcentagem determinada de corante foi de 47,40 %. Para o ânion do corante alaranjado II (HSL-AII), seguindo a mesma metodologia, a porcentagem determinado foi de 50,93 %, enquanto que as medidas de TGA/DTA mostraram um teor de corante 48,97 %. A confirmação do íon cloreto nos hidroxissais foi qualitativa, com uso de uma solução de nitrato de prata 0,1 mol.L⁻¹.

5.1.6 Compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD)

5.1.6.1 Caracterização dos Compósitos poliméricos PEAD/H CZ, PEAD/HSL-AM, PEAD/HSL-AII, PEAD/Na-AM e PEAD/Na-AII

Após extrusão e injeção dos compósitos de PEAD com cargas de HCZ, Na-AM, Na-AII, HSL-AM, HSL-AII observou-se uma boa homogeneização das cargas na matriz polimérica (Figura 16). Como esperado, foram observadas nos corpos de prova dos compósitos, as intensificações das colorações com o aumento da carga, independente de estar intercaladas ou não.

Considerando-se o teor de corante nos HSLs lamelares é da ordem de 50 %, fica evidente que o pigmento (HSL/corante) possui uma maior capacidade de corar o polímero do que os sais de sódio dos corantes. Essa constatação fica evidente ao se observar as amostras que contêm 1 % de HSL/corante (que contem 0,5 % de corante) com as amostra que contêm 0,5 % de sal de sódio de corante. O mesmo

ocorre com as amostras contendo 2 % de HSL/corante (que contem 1 % de corante) com as amostra que contêm 1,0 % de sal de sódio de corante.

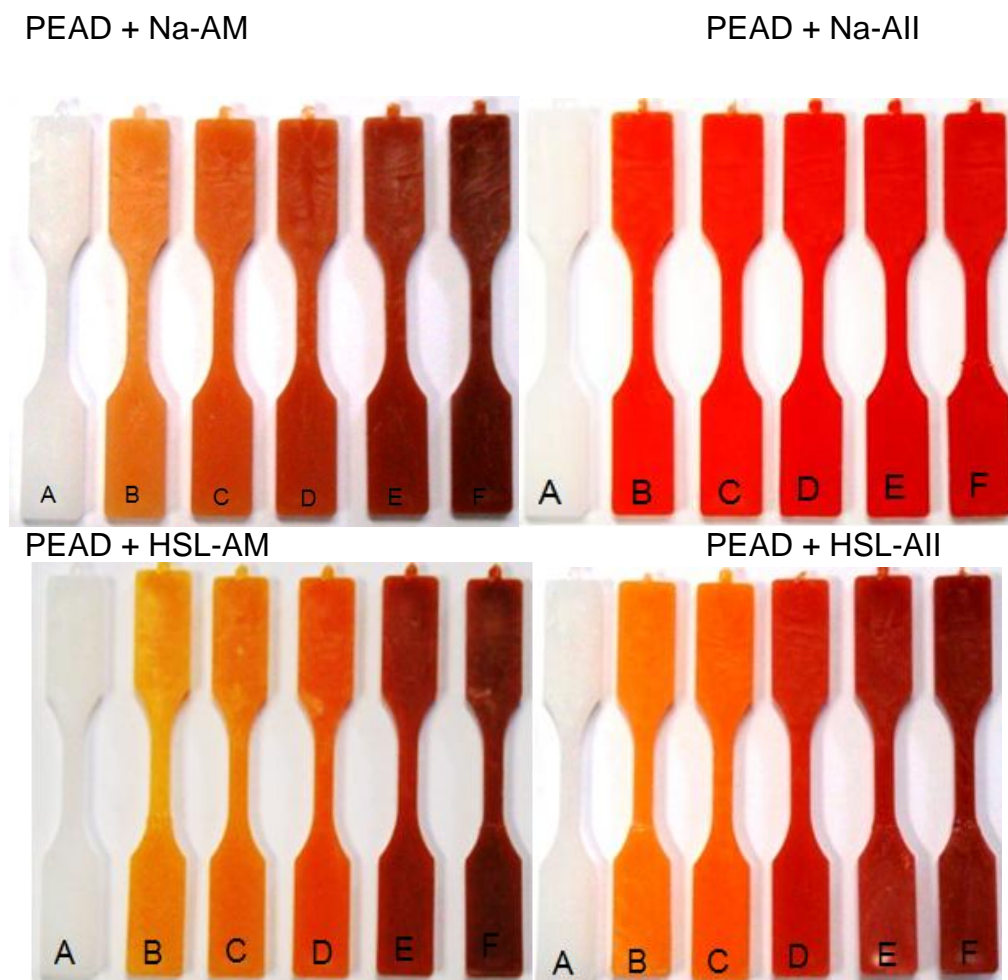


FIGURA 16: IMAGENS DOS CORPOS DE PROVA PREPARADOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO COM SUAS RESPECTIVAS CARGAS: PEAD PURO (A), 0,1 % (B), 0,2 % (C), 0,5 % (D), 1,0 % (E) E 2,0 % (F) PARA CADA UMA DAS RESPECTIVAS IMAGENS.

5.1.6.2 Ensaios Mecânicos dos Compósitos

Para os ensaios mecânicos de tração foram utilizados de 7 a 9 corpos de prova extrudados e injetados de cada proporção (Figura 17, Tabela 7), porém somente 5 destes foram utilizados para a geração dos dados de propriedades

mecânicas: módulo de Young (E - MPa), a Tensão máxima (σ_u - MPa), o Alongamento (%) e a Tenacidade (MJ.m^{-3}). Como o equipamento está pré-fixado para um determinado alongamento e cada amostra apresenta um perfil ligeiramente distinto, é importante importar os dados das curvas obtidas (Figura 17 – PEAD puro) e utilizar um programa auxiliar para os cálculos.

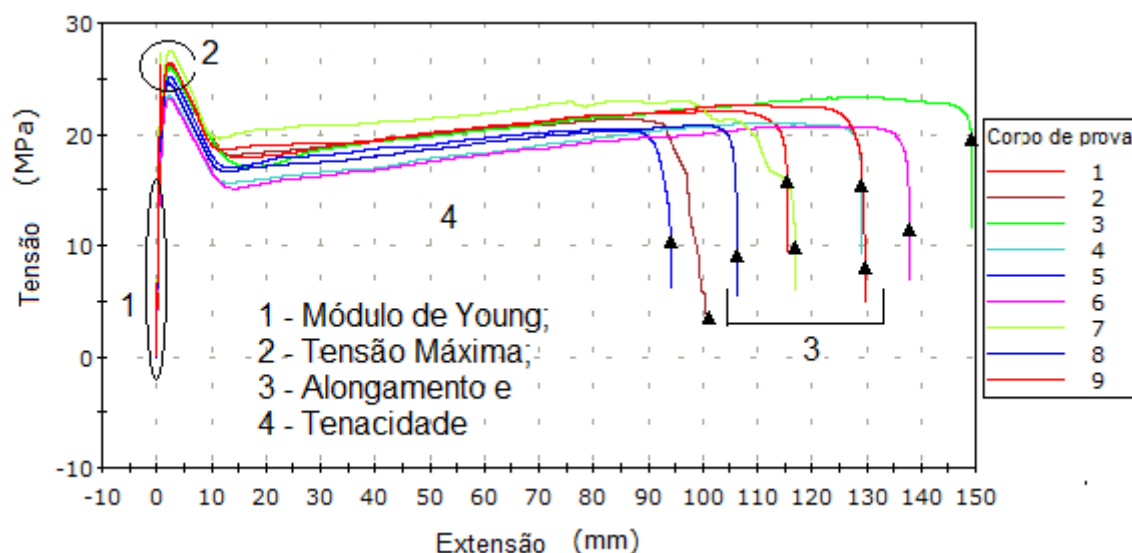


FIGURA 17: ENSAIOS DE TRAÇÃO OBTIDOS DIRETAMENTE DO EQUIPAMENTO.

Na Tabela 7, podemos verificar as respostas dos ensaios mecânicos com o número do corpo de prova ensaiado, espessura, área, alongamento na ruptura e módulo de Young calculado automaticamente pelo equipamento sendo este a matriz polimérica pura (PEAD).

Os valores destacados em **negrito e itálico**, foram descartados por apresentarem um desvio muito grande em relação a média de alongamento dos corpos de prova durante os ensaios mecânicos. Os valores do módulo de Young, quando correlacionado com a tabela das propriedades do PEAD são muito inferiores, por isso da importância do tratamento estatístico para correções e ajustes nesta metodologia de análise. As demais informações sobre os procedimentos estatísticos estão mais detalhados no Apêndice.

Ao analisar os corpos de prova com o uso do software, para cada cinco valores tratados estatisticamente, foi determinado um valor médio e um desvio padrão, como podemos ver no exemplo abaixo para o PEAD puro.

TABELA 7: VALORES USADOS PARA ANÁLISE E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE ENSAIOS MECÂNICOS DE PEAD PURO, OBTIDOS NO EQUIPAMENTO.

Corpo de prova	Espessura (mm)	Área (cm ²)	Alongamento à ruptura (mm)	Módulo de Young (Automático) (MPa)
1	3.27900	0.10427	115.43012	478.20240
2	3.27740	0.10422	101.28401	471.78969
3	3.28140	0.10435	149.20126	447.62168
4	3.28380	0.10442	129.06264	455.56020
5	3.28080	0.10433	94.11331	443.45306
6	3.28080	0.10433	137.89969	435.31031
7	3.27700	0.10421	117.03283	445.85921
8	3.28300	0.10440	106.43244	474.03058
9	3.27640	0.10419	129.79074	465.20177

Na tabela 8 estão mostrados os valores para o PEAD extrudado e injetado nas condições utilizadas neste trabalho. Na primeira coluna os corpos de prova enumerados de 1 a 5, baseado na seleção da tabela 7, o módulo de Young (E), a tensão máxima (σ_u), o alongamento (%) e a tenacidade (MJ/m³).

A partir destes valores, construiu-se uma nova tabela, utilizando somente o valor médio e o desvio padrão para cada proporção testada, com 5 corpos de prova do tratamento estatístico (Tabela 8).

Como base na tabela 8, foi construído um gráfico de tensão (MPa) versus deformação (%) do qual estas informações foram retiradas (Figura 18).

O módulo de Young (E) foi obtido da inclinação do início da curva até 0,1 % de deformação para cada um dos cinco corpos de prova analisado. A tensão máxima (σ_u) foi obtido pelo valor do ponto mais alto de cada curva para todos os corpos de prova (Figura 18).

O alongamento (%) foi obtido levando em conta o comprimento inicial do corpo de prova que sofre deformação, neste método ASTM D638-10 o corpo de prova apresenta inicialmente 20 mm nesta região em função do alongamento total que ele comportou. A Tenacidade (chamada de tenacidade de engenharia) foi determinada pela integração da área abaixo da curva tensão versus deformação para cada corpo de prova individual (MJ.m⁻³).

TABELA 8: VALORES UTILIZADOS PARA CADA PROPORÇÃO MASSA/MASSA DE MATRIZ POLIMÉRICA E CARGA E DETERMINAÇÃO DOS VALORES ESTATÍSTICOS CORRIGIDOS.

CP	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
1	932,5	26,5	531,7	102,5
2	929,6	26,7	583,2	117,2
3	903,6	25,5	621,1	119,2
4	942,2	25,8	620,3	115,9
5	905,3	25,9	583,1	114,3
Média	922,6	26,1	587,8	113,8
Desvio	17,3	0,5	36,6	6,6

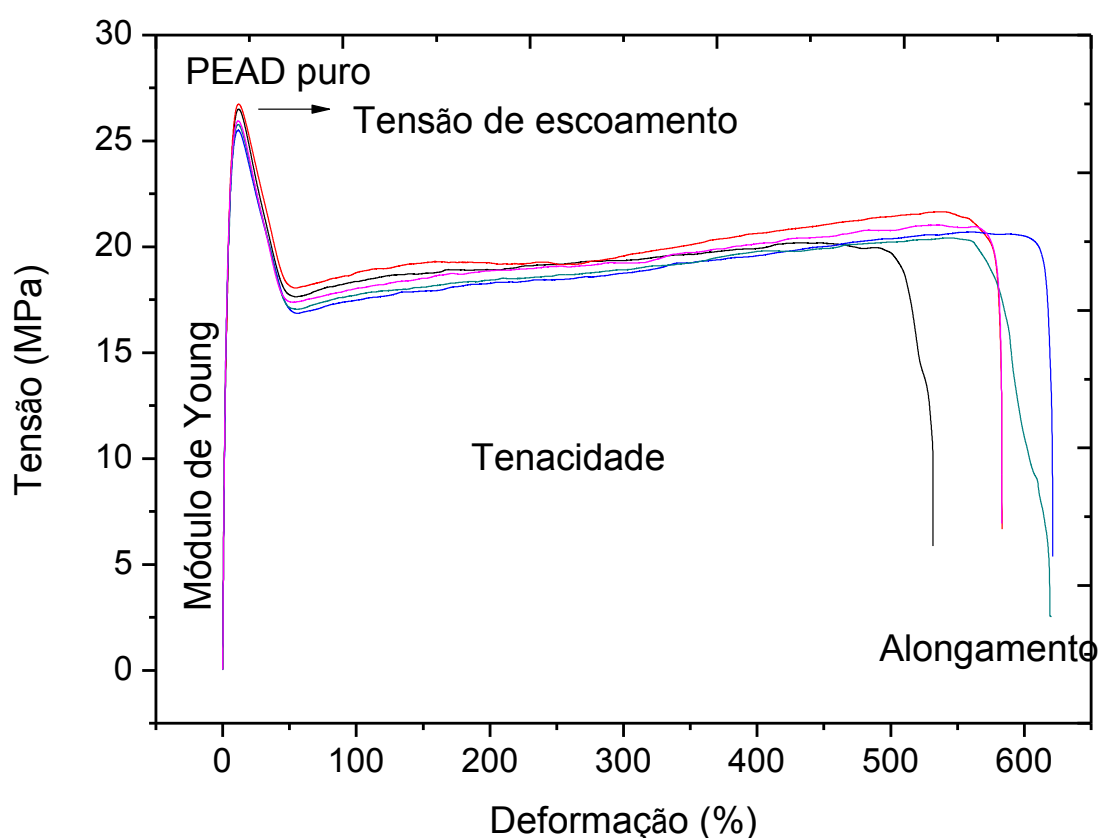


FIGURA 18: GRÁFICO DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO DE PEAD PURO EXTRUDADO E INJETADO SEGUNDO NORMA ASTM D638-10.

Com base nas informações acima, as proporções de carga utilizadas na matriz polimérica do HCZ, do Na-AM, do Na-AII, do HSL-AM e do HSL-AII foram de

0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 % e estes tratamentos estatísticos transcrito em uma tabela, para cada uma das cargas utilizadas. Na Tabela 9 estão mostrados as porcentagens de carga, os valores de módulo de Young, a tensão máxima, o alongamento e a tenacidade com seus respectivos desvio obtidos seguindo as descrições prévias da estatística utilizada para cada ponto.

Com base nestes valores e para facilitar a visualização, estes valores foram convertidos em gráficos de barras e desta maneira discutir as influências das cargas na matriz de PEAD (Figura 19).

Ao analisar o módulo de Young do compósito polimérico preparado, verificamos que o hidroxicloreto de zinco apresenta diminuição do valor em todas as porcentagens utilizadas, mostrando que a carga atribui propriedades mecânicas negativas ao compósito polimérico. Quando do uso da carga em que o ânion do corante alaranjado de metila está intercalado (HSL-AM), ocorre melhora próxima a 10 % em relação a matriz pura, devido ao corante apresentar características hidrofóbicas e interagir com as cadeias do polímero na matriz. Isto também tem relação com a quantidade de pilastras intercaladas na interface do HSL-AM, fazendo com que as cadeias do polímero fundido possam interagir com as pilastras dos corantes intercalados.

Quando observamos a tensão máxima do compósito, a carga mantém a tensão original com um pequeno aumento quando comparado com a matriz pura. Para o alongamento verificamos que houve redução significativa em relação à matriz pura, devido provavelmente a carga inorgânica causar falhas por cisão, atrito, degradação durante extrusão e injeção do compósito.

O mesmo efeito foi observado para a tenacidade do compósito, que tem correlação direta com o alongamento, pois se baseia na integração da área sob a curva tensão *versus* deformação. O sal de sódio do corante quando utilizado como carga, no módulo de Young e na tensão máxima, ocorreu uma pequena redução nos seus valores, provavelmente devido o mesmo agir com características de um aditivo, facilitando o escoamento das cadeias poliméricas durante os ensaios mecânicos, verificados também pela força necessária durante o processamento do compósito na extrusora.

Estes fatores foram observados de forma inversa, durante o processamento dos compósitos, quando foi utilizado HCZ e HSL-AM. A força necessária para o processamento aumentava com o aumento da proporção de carga utilizada.

TABELA 9: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITOS DE PEAD COM CARGAS DE HCZ, HSL-AM E Na-AM. MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE.

Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ/m³)
PEAD + HCZ (hidroxicloreto de zinco)				
0,0	922,6±17,3	26,1±0,5	587,84±36,59	113,81±6,56
0,1	846,2±38,1	18,2±0,7	475,44±50,59	86,87±10,95
0,2	906,9±29,9	20,2±1,1	597,74±49,41	120,55±12,40
0,5	866,5±25,7	22,6±3,1	867,50±95,76	172,98±26,79
1,0	842,5±12,5	20,4±2,1	942,40±73,03	184,38±14,51
2,0	917,6±35,6	25,7±0,5	773,20±70,08	157,80±17,18
PEAD + HSL-AM (hidroxissal com alaranjado de metila)				
0,1	940,1±28,3	26,0±0,7	555,5±70,6	104,2±14,7
0,2	980,0±34,3	27,3±1,0	460,8±91,9	88,9±20,9
0,5	983,9±12,4	27,2±0,8	413,1±15,2	76,4±6,9
1,0	985,3±26,3	27,0±0,7	487,9±60,6	93,7±13,4
2,0	979,4±25,3	26,2±1,3	443,5±58,1	80,7±10,9
PEAD + Na-AM (alaranjado de metila, sal de sódio)				
0,1	838,5±17,5	24,3±0,5	919,2±98,1	184,8±22,8
0,2	853,4±7,4	23,7±0,8	816,3±139,4	157,3±32,4
0,5	880,3±8,9	24,8±0,6	710,8±49,2	145,2±14,4
1,0	854,2±15,8	24,7±0,9	871,7±90,0	179,0±21,2
2,0	868,3±20,4	24,1±0,8	953,9±80,6	187,5±11,9

Para melhor verificação desta propriedade, seria necessária a aquisição de um software de captura das pressões envolvidas, para evidenciar as mudanças reológicas apresentadas durante a preparação (extrusão) dos compósitos. Como aditivo, o sal de sódio facilita o deslizamento das cadeias poliméricas, aumentando o escoamento e diminuindo a viscosidade durante extrusão e injeção (CANEVAROLO, 2006).

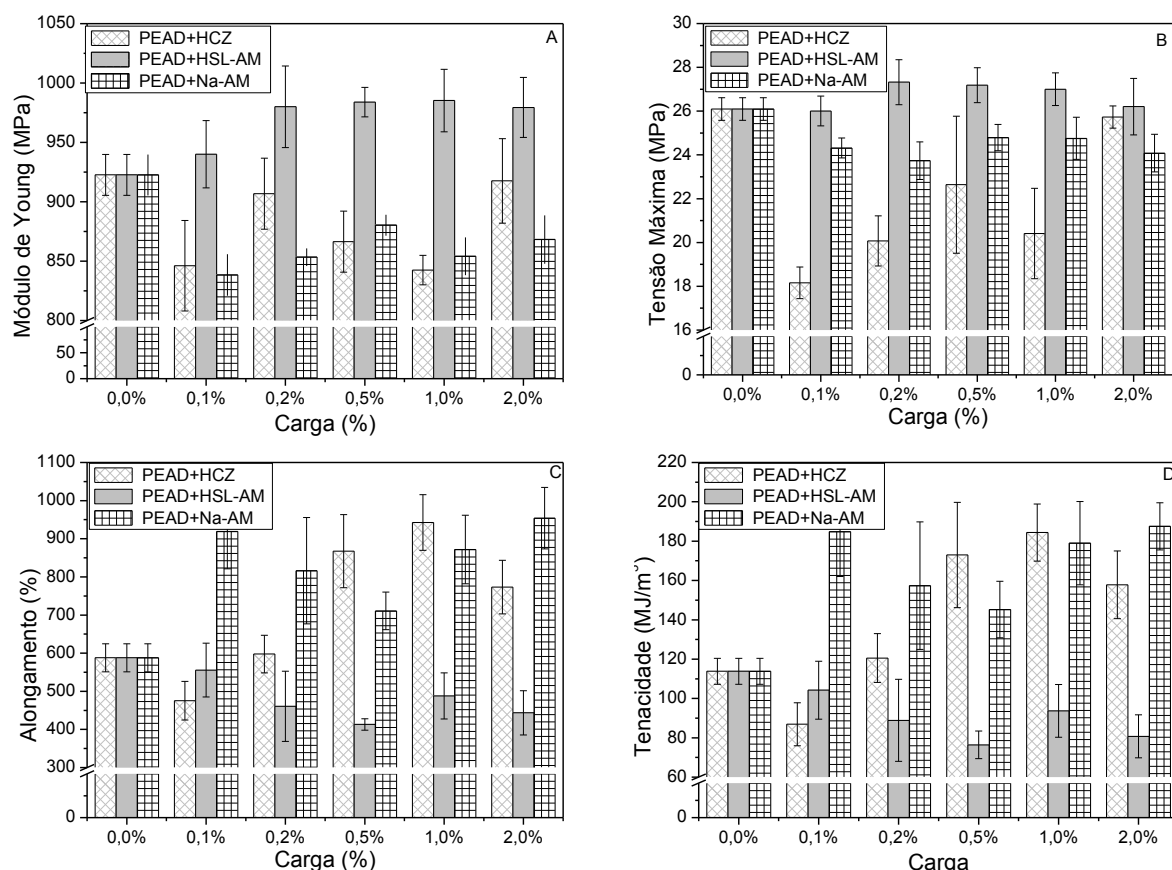


FIGURA 19: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS DE PEAD COM CARGAS DE HCZ, HSL-AM E Na-AM. MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D).

Os compósitos contendo as cargas alaranjado II (Na-AII) e seu ânion intercalado no hidroxissal de zinco (HSL-AII) foram também avaliados (Tabela 10).

Avaliando as estruturas dos corantes, verificamos que o alaranjado de metila apresenta características mais hidrofóbicas que o alaranjado II em função de simplesmente o Na-AII apresentar uma hidroxila substituída na posição beta dos anéis naftênicos da estrutura e essa alteração influencia significativamente na resposta mecânica do material. Outro detalhe interessante é que a estrutura do alaranjado II quando intercalado, mostra pilastras que apresentam impedimento estéreo maior, para sua alocação entre as lamelas, o que provavelmente influenciou no teor intercalado.

Na Figura 20 estão mostrados os resultados de módulo de Young (A), tensão máxima (B), alongamento (C) e tenacidade (D) destes compósitos, os quais foram gerados com os dados da tabela 10.

TABELA 10: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITOS DE PEAD COM AS CARGAS HSL-AII E Na-AII. MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE.

Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ)
PEAD + HSL-AII (hidroxissal com alaranjado II)				
0,0	922,6±17,3	26,1±0,5	587,8±36,6	113,8±6,6
0,1	916,7±22,2	25,1±0,7	518,1±45,5	97,4±6,4
0,2	891,6±18,3	25,1±0,7	635,9±49,8	133,7±10,5
0,5	898,9±37,2	25,0±1,0	466,0±34,9	85,2±7,9
1,0	897,1±30,1	26,2±1,3	669,5±61,7	132,8±14,6
2,0	878,8±34,3	25,1±0,7	1135,1±88,7	229,8±22,1
PEAD + Na-AII (alaranjado II, sal de sódio)				
0,1	883,2±26,8	25,1±0,6	607,1±41,1	122,4±9,7
0,2	861,1±13,1	24,3±0,8	866,7±52,3	177,2±7,2
0,5	885,4±18,4	24,2±1,1	728,1±31,6	143,5±12,9
1,0	840,8±26,2	23,6±1,0	707,8±45,5	133,8±10,1
2,0	949,2±21,8	25,3±1,0	724,2±46,6	139,2±9,5

Para o ânion alaranjado II intercalado, foi verificado que ocorre uma diminuição nos módulos de Young e Tensão máxima. Isto deve ocorrer provavelmente pela influência da estrutura do ânion do corante interlamelar (Figura 8C), causando impedimento estéreo e dificultando a interação das cadeias poliméricas com a fase orgânica intercalada, além do menor valor do espaçamento basal. Esses fatores devem influenciar na menor afinidade de interação ou acesso das cadeias poliméricas no espaço interlamelar durante extrusão e injeção dos corpos de prova.

No entanto, observou-se que o material apresentava boa homogeneidade visualizada pelas imagens digitais dos corpos de prova anteriormente mostrados. O módulo de Young e a tensão máxima com a incorporação dessa carga (HSL-AII), mostra diminuição de cerca de 10 % em relação a matriz pura, sendo que essa propriedade é recuperada com 2,0 % de carga incorporada.

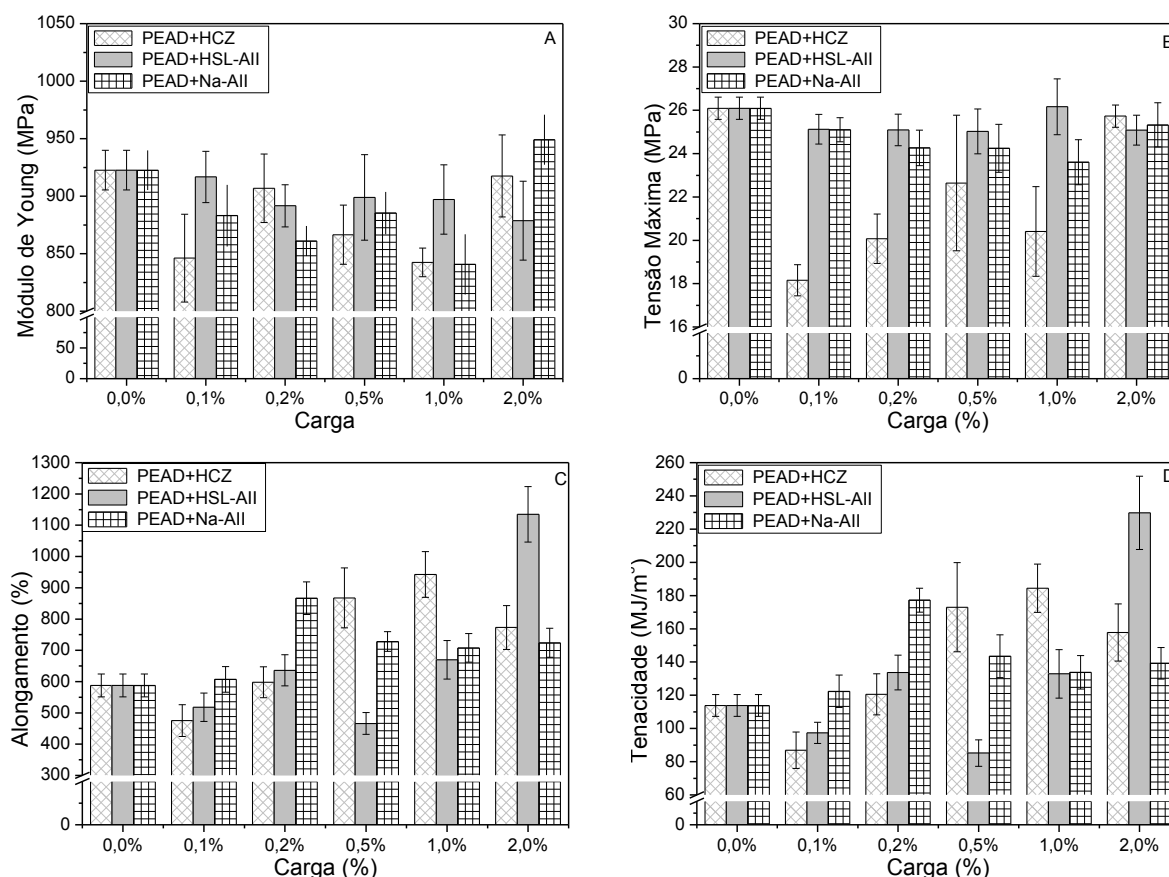


FIGURA 20: MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D) DOS COMPÓSITOS DE PEAD CONTENDO COMO CARGA HCZ, HSL-AII E Na-AII.

Para o alongamento e a tenacidade, verificou-se que essa carga melhora a propriedade na matriz polimérica, provavelmente agindo como surfactante ou aditivo de diminuição de cisalhamento após processamento por extrusão. Este fator fica evidenciado ao analisar a proporção de 2,0 % de carga HSL-AII na matriz, com aumento de cerca de 100 % no alongamento e tenacidade quando comparado com a matriz pura.

5.1.6.3 Caracterização dos Compósitos por difração de raios X.

Nesta etapa do trabalho, além de avaliar a resposta da carga na matriz, foi avaliado também o comportamento térmico da carga durante o processamento. Inicialmente o HSL-AM e HSL-AII foram aquecidos a 160 °C durante 1 hora e

posteriormente caracterizados por medidas de DRX. Percebeu-se que, ocorre apenas uma pequena redução na distância basal, devido à remoção de água existente entre as lamelas, com desaparecimento dos picos basais de maior ordem, por um rearranjo estrutural (Figura 21).

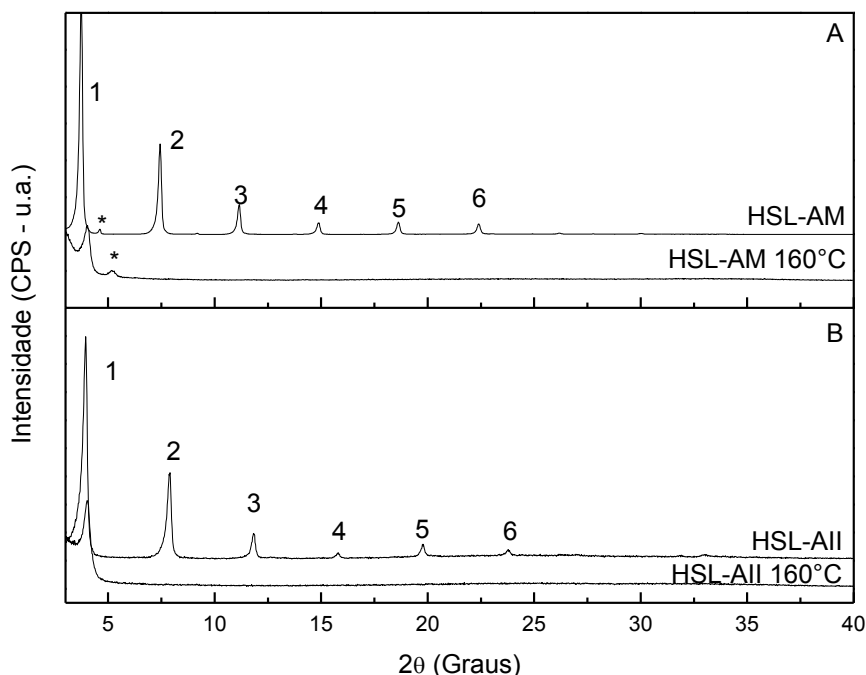


FIGURA 21: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS CARGAS UTILIZADAS À TEMPERATURA AMBIENTE E APÓS TRATAMENTO DA AMSOTRA A 160 °C.

Para os compósitos preparados por extrusão e injeção, verificou-se que no tempo de 5 minutos de circulação com velocidade de rosca de 110 rpm a carga não foi esfoliada, como atestam os difratogramas de raios X dos corpos de prova. Na Figura 22 podemos ver sobrepostos os DRX dos compósitos, onde fica evidenciada a presença das estruturas lamelares, especialmente nas proporções de 1,0 e 2,0 % de carga no compósito polimérico. Pela presença de picos de difração mais intensos pode-se concluir que nos compósitos preparados com as cargas HSL-AII, os cristais mantêm a sua integridade estrutural.

Desta maneira, SE permite afirmar que para o HSL-AM a delaminação é maior quando comparado ao HSL-AII. Como esperado, em ambos os casos, não foi possível identificar picos de difração com cargas em concentração de 0,1 % mesmo fazendo ampliações no difratograma original.

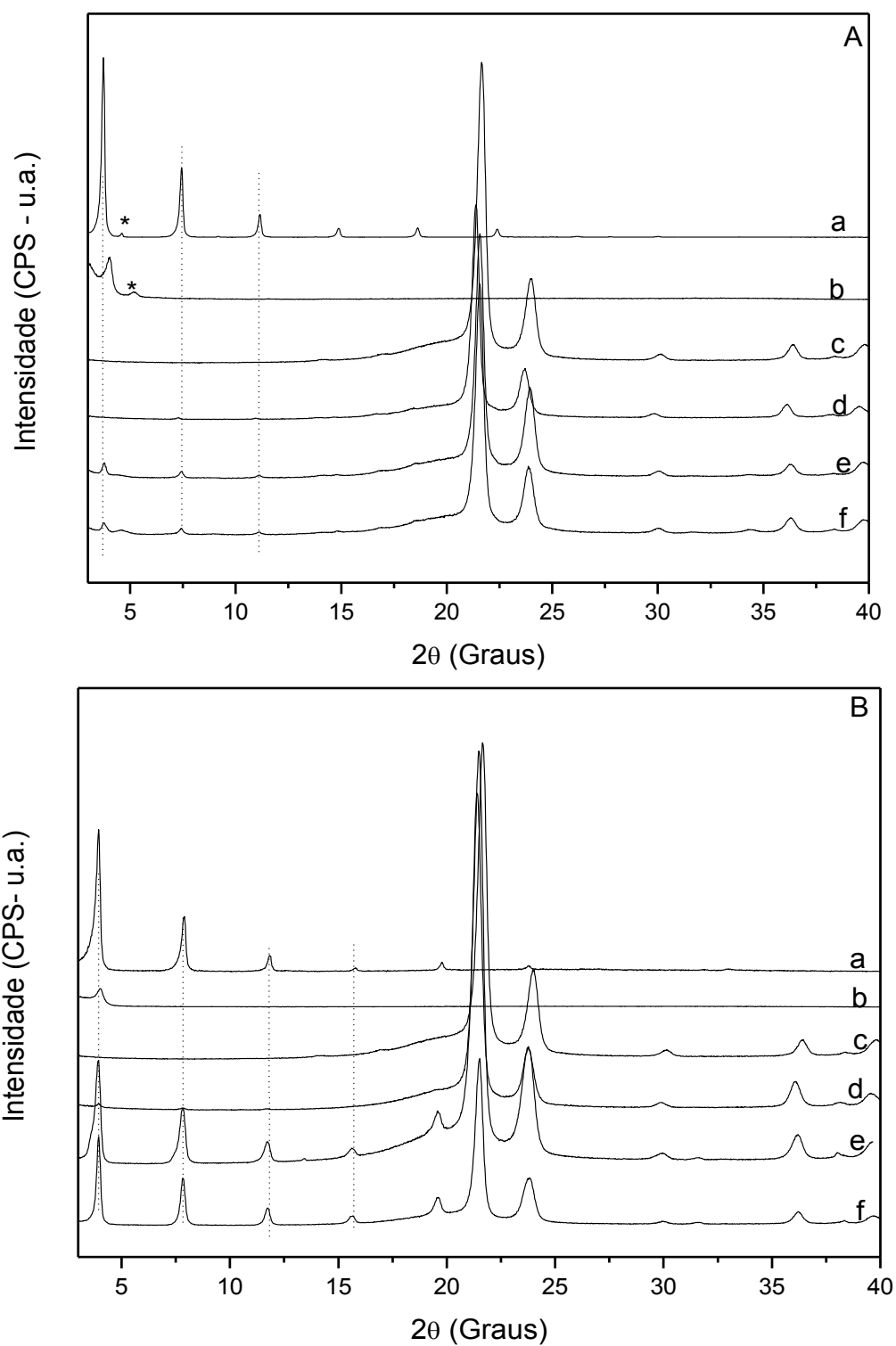
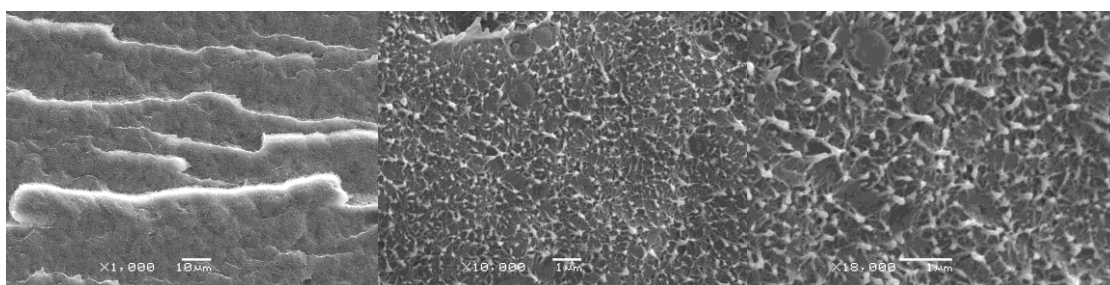


FIGURA 22: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS DE PEAD E PRECURSORES FIGURA A: HSL-AM (a), HSL-AM 160 °C (b), PEAD (c), PEAD+HSL-AM 0,1 % (d), 1,0 % (e) e 2,0 % (f) E FIGURA B: HSL-AII (a), HSL-AII 160 °C (b), PEAD (c) PEAD+HSL-AII 0,1 % (d), 1,0 % (e) E 2,0 % (f).

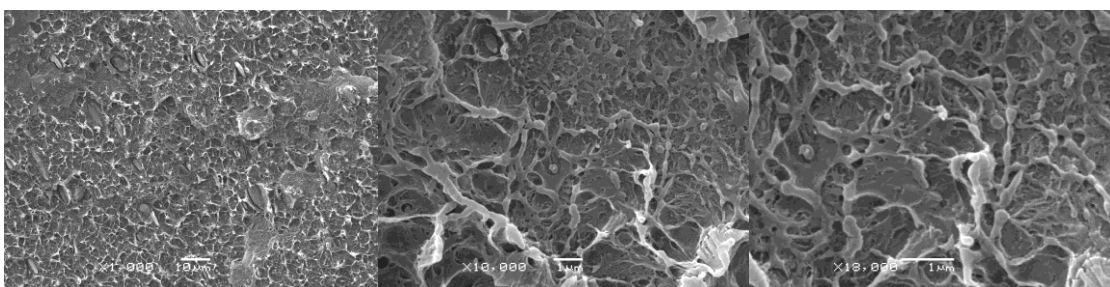
5.1.6.4 Caracterização dos Compósitos por MEV

Nessa técnica as amostras foram preparadas por quebra criogênica utilizando nitrogênio líquido. Após metalização da superfície de fratura, as imagens foram obtidas em baixo vácuo, usando a técnica de elétrons retro-espalhados (Figura 23).

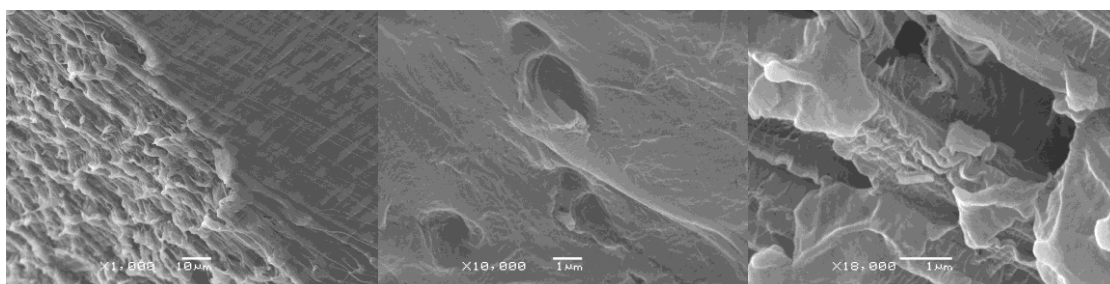
A



B



C



D

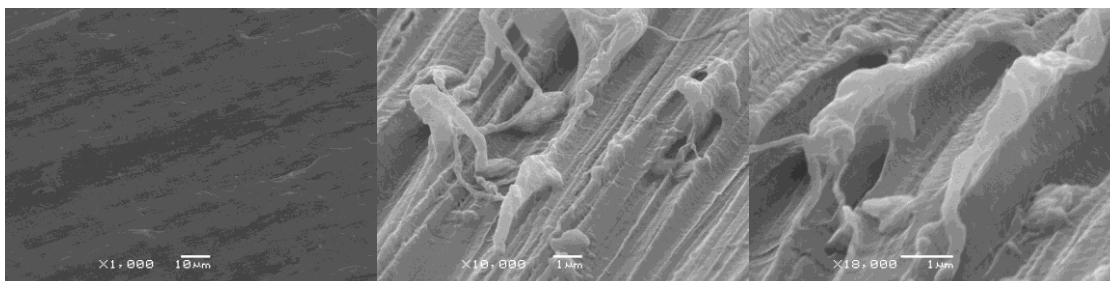


FIGURA 23: MICROGRAFIAS DOS CORPOS DE PROVA DO PEAD (A); PEAD/HSL-AM 2,0 % (B); PEAD/HSL-AII 2,0 % (C); PEAD/H CZ 2,0 % (D).

As imagens das fraturas do PEAD obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 23 A e B) mostram fratura dúctil com uma superfície relativamente lisa na forma de lamelas, onde são observados pequenos glóbulos e fibras típicas do polímero que foram arrancadas da superfície do mesmo no processo de deformação plástica.

Mesmo em ampliações de 18.000x não foi possível observar as cargas no material polimérico, o que reforça o fato de que as cargas estão homogeneamente distribuídas nos corpos de prova. Considerando-se que as cargas possuem dimensões submicrométricas, a única evidência da presença dos cristais nos compósitos são os buracos deixados pelo arrancamento dos cristais das superfícies.

Para as figuras 23 C e D as mesmas ocorrências foram observadas na superfície e nos buracos deixados pelas cargas durante a quebra criogênica.

A técnica de EDS para estes compósitos não apresentava correlação com as fórmulas utilizadas para sua preparação, por isso após várias tentativas de quantificação esta técnica não foi utilizada.

5.1.6.5 Caracterização dos Compósitos por Calorimetria Diferencial de Varredura.

As medidas de DSC, dos compósitos PEAD/HSL-AM ciclo de aquecimento (Figura 24A) e ciclo de resfriamento (Figura 24B) mostram que não são observadas alterações significativas tanto na temperatura de fusão quanto na de cristalização. Pode-se inferir que ocorrem mudanças na cristalinidade do compósito pelo alargamento nos picos tanto de fusão quanto de cristalização.

Um fator interessante observado é que com a incorporação da carga, ocorre um aumento na temperatura de fusão do compósito em 4 °C, informação importante quando se trata de processamento de polímeros para formação de compósitos.

Os resultados das medidas de entalpias de fusão e cristalização mostram pequenas alterações no compósito quando comparado com a matriz pura. Estes valores são utilizados para calcular a cristalinidade do compósito e compará-lo com a matriz pura (Tabela 11).

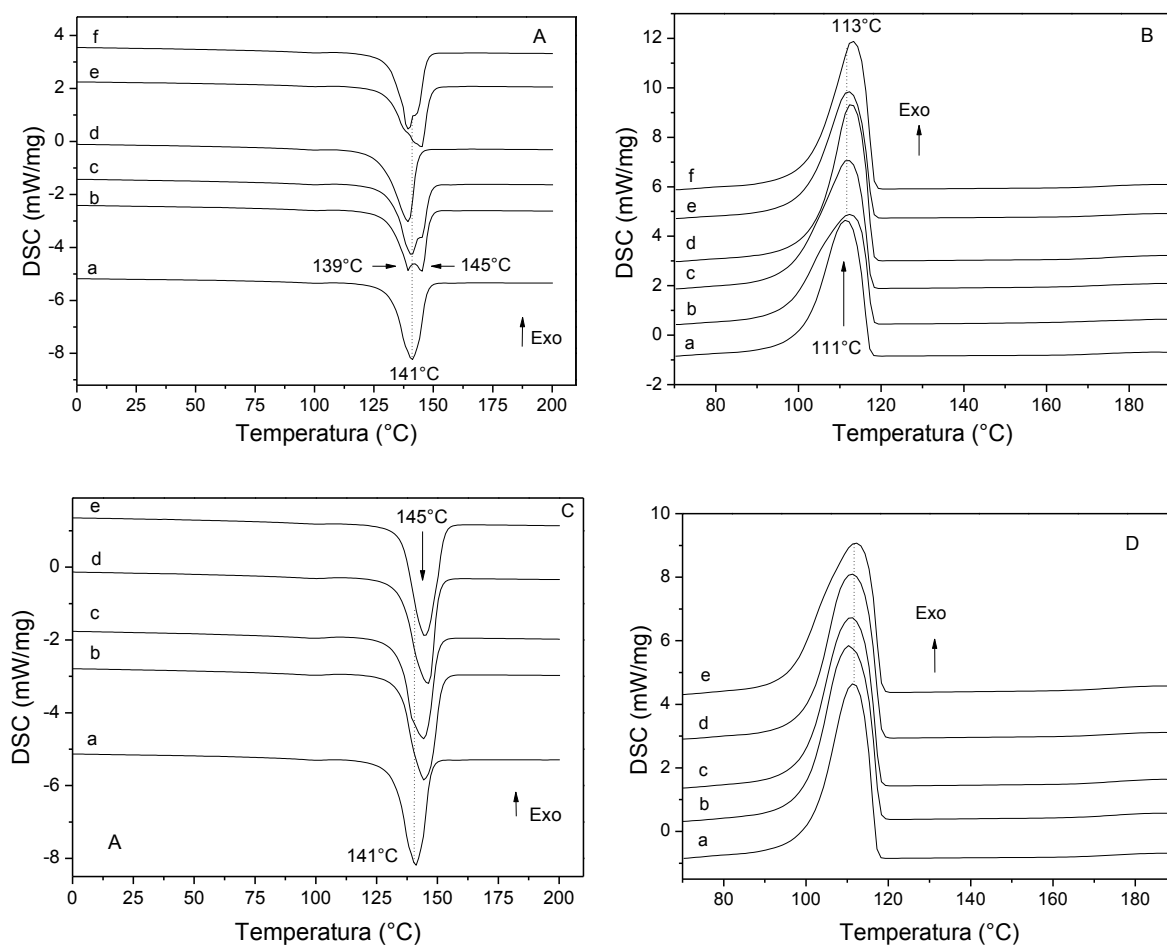


FIGURA 24: CURVAS DE DSC DE (a) PEAD PURO; (A) CICLO DE AQUECIMENTO PEAD/HSL-AM (b = 0.1 %, c = 0.2 %, d = 0.5 %, e = 1,0 %, E f = 2,0 %); (B) CICLO DE RESFRIAMENTO PEAD/HSL-AM (b = 0.1 %, c = 0.2 %, d = 0.5 %, e = 1 %, e f = 2 %); (C) CICLO DE AQUECIMENTO PEAD/HSL-AII (b = 0.2 %, c = 0,5 %, d = 1,0 %, e e = 2,0 %; e (D) CICLO DE RESFRIAMENTO PEAD/HSL-AII (b = 0,2 %, c = 0,5 %, d = 1,0 % e e = 2,0 %).

No trabalho realizado por MUNARO (2004), a entalpia de cristalização de 290,6 J/g foi utilizada para o PEAD cristalino, porém neste trabalho será utilizado o valor de CHENG (2013) com valor de 292,6 J/g. Os valores determinados serão baseados na fórmula descrita por ambos os pesquisadores conforme equação:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus, c}} \times 100\% - \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

Onde: ΔH_{fus} e $\Delta H_{fus, c}$ são respectivamente a entalpia de fusão da amostra e entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino.

Observa-se que ocorre diminuição nos valores de cristalinidade quando a carga utilizada foi HSL-AM e um aumento quando da utilização da carga HSL-AII respectivamente. Isto evidencia que o ânion do corante alaranjado II intercalado age mais como nucleante na matriz quando incorporado, no entanto suas propriedades mecânicas diminuem devidas provavelmente às cadeias poliméricas não conseguirem penetrar no espaço interlamelar das cargas em todas as proporções testadas.

TABELA 11: TEMPERATURAS DOS PICOS DE FUSÃO E VALORES DAS ENTALPIAS DOS COMPÓSITOS.

Amostra	Fusão		Cristalização		Cristalinidade (%)
	Pico (°C)	Entalpia (J/g)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)	
PEAD	141	-182,5	111,5	186,7	62
PEAD+HSL-AM 0,1 %	139/145	-186,8	112,3	187,2	63
PEAD+HSL-AM 0,2 %	141/145	-	-	-	
PEAD+HSL-AM 0,5 %	139,2	-169,3	112,7	197,1	58
PEAD+HSL-AM 1,0 %	140/145	-165,8	112,1	184,8	57
PEAD+HSL-AM 2,0 %	139/142	-179,2	113,1	197,1	61
PEAD+HSL-AII 0,1 %	-	-	-	-	
PEAD+HSL-AII 0,2 %	144,4	-200,8	110,5	216,5	68
PEAD+HSL-AII 0,5 %	144,2	-190,5	110,9	214,1	65
PEAD+HSL-AII 1,0 %	145,1	-183,7	111,1	206,0	62
PEAD+HSL-AII 2,0 %	144,8	-211,2	112,1	204,0	72

5.1.7 Caracterização da energia de superfície

Para a determinação dos ângulos de contato, o HSL foi prensado na forma de pastilhas e o PEAD foi utilizado na forma de filme. Utilizou-se nessas medidas três solventes, água, diiodometano e glicerol, com momentos dipolares 1,85, 2,56 e 1,08 Debye, respectivamente (LIDE e HAYNES, 2010). O valor médio, o desvio

padrão dos ângulos de contato direito e esquerdo determinados para cada um dos solventes foram utilizados na determinação da energia de superfície (tabela 12). Os valores padrão das energias de superfície dos solventes utilizados são: 72,80, 63,40 e 50,80 mN.m^{-1} para a água, glicerol e diiodometano, respectivamente, foram usados como referência para os cálculos. Com base nas energias de superfície dos solventes e com os valores dos ângulos de contato determinados durante análise, foi calculada a energia de superfície das cargas e da matriz. Utilizando o sistema de software do equipamento de leitura, os valores médios e desvios padrões dos ângulos foram inseridos e calculados as energias de superfície total, dispersiva e polar, usando como método de cálculo “WU” (Tabela 12).

Por esta metodologia analítica, observou-se que os materiais apresentam energias superficiais semelhantes e desta maneira apresentam potenciais interações entre as cargas e a matriz polimérica, especialmente para o sistema PEAD/HSL-AM. Provavelmente seja esse o fator determinante para as melhores propriedades mecânicas desse sistema. Para o HSL-AII, estes valores aumentam significativamente, o que apontam uma menor interação da carga HSL-AII com o PEAD.

TABELA 12: PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO PEAD E AS CARGAS PRENSADAS EM FORMA DE PASTILHAS.

Precursor	Solvente	Ângulo (°)	Energia	Unidades (mN.m^{-1})
PEAD	H ₂ O	87,2±4,4	Total	36,2
	C ₃ H ₈ O ₃	76,6±3,4	Dispersiva	28,5
	CH ₂ I ₂	50,2±2,3	Polar	7,8
HSL-AM	H ₂ O	66,1±4,0	Total	38,9
	C ₃ H ₈ O ₃	82,6±3,0	Dispersiva	28,6
	CH ₂ I ₂	57,8±4,3	Polar	10,3
HSL-AII	H ₂ O	74,3±2,4	Total	43,1
	C ₃ H ₈ O ₃	77,8±3,6	Dispersiva	36,5
	CH ₂ I ₂	35,3±3,8	Polar	6,6

Para facilitar a visualização, foi construído um gráfico de colunas evidenciando os valores determinados das energias total, dispersivas e polares determinados (figura 25).

Foi observado que as energias de superfície da matriz (PEAD) e da carga contendo o ânion alaranjado de metila intercalado apresentam valores significativamente próximos, fazendo com que este material apresente boa dispersão na matriz quando incorporado por extrusão e injeção. Além dos valores de energia total serem próximos, os valores de energia dispersiva também se correlacionam, pois o ânion alaranjado de metila intercalado torna a carga mais hidrofóbica quando comparada ao ânion alaranjado II. Além disso, evidencia o que foi observado nos corpos de prova fotografados e medidas de MEV, não sendo possível visualizar qualquer partícula isolada da carga no compósito preparado nas metodologias utilizadas. Para esclarecer estas dúvidas, seria necessário efetuar análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), porém não foi possível devido o ultramicrotomo apresentar defeito durante o desenvolvimento deste trabalho.

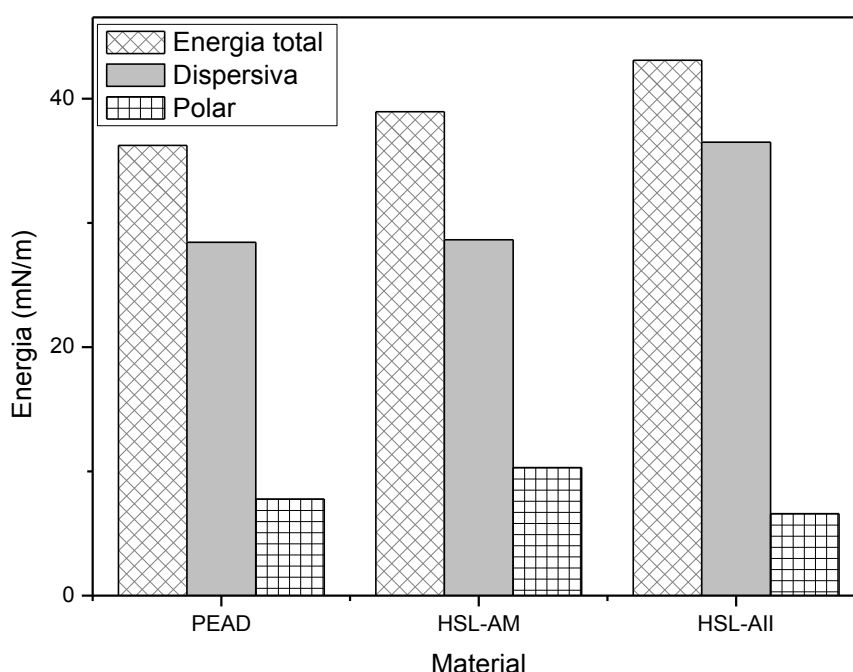


FIGURA 25: ENERGIAS DE SUPERFÍCIE DA MATRIZ E DAS CARGAS USADAS NA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PELO MÉTODO DE WU.

5.1.8 Degradação Foto-oxidativa de Filmes de PEAD + HSL-AM

Nesta técnica foi estudada a estabilidade foto-oxidativa frente à radiação UVC, da matriz polimérica (PEAD) e compósitos contendo o sal de sódio do corante alaranjado de metila (Na-AM) e de seu ânion intercalado (HSL-AM) na proporção de 0,5 e 2 %. As leituras dos filmes foram feitas pelo método de absorbância no espectrofotômetro de UV-vis, analisados por varredura com comprimento de onda de 190 a 900 nm. Após efetuadas as leituras dos filmes de PEAD:Na-AM, as absorbâncias máximas no comprimento de onda de $\lambda_{\text{máx.}} = 262,5$ nm foram subtraídas dos valores mínimos no comprimento de onda $\lambda_{\text{mín.}} = 326,0$.

Para os compósitos PEAD:HSL-AM, os comprimentos de onda máximo obtidos nas leituras foram de $\lambda_{\text{máx.}} = 273,0$ nm subtraindo do valor mínimo $\lambda_{\text{mín.}} = 338,0$ nm. A diferença entre os valores de absorbância máxima e mínima foram feitas para seguir uma padronização das medidas e correlacionar os valores para cada uma das proporções de cargas incorporadas (Tabela 13).

TABELA 13: TEMPO E VARIAÇÃO DE VALORES NAS ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS E MÍNIMAS EM SEUS COMPRIMENTO DE ONDA, PARA AS PROPORÇÕES DE PEAD:AM E PEAD:HSZ-AM NOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.

Tempo	PEAD:AM 0,5 %	PEAD:AM 2,0 %	PEAD:HSL-AM 0,5 %	PEAD:HSL-AM 2,0 %
Minutos	$\lambda_{\text{máx.}} = 262,5 \text{ nm} - \lambda_{\text{mín.}} = 326,0 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{máx.}} = 273,0 \text{ nm} - \lambda_{\text{mín.}} = 338,0 \text{ nm}$	
20	0,1505	0,2281	0,3269	0,6063
40	0,1301	0,258	0,2101	0,4997
80	0,0726	0,1586	0,2214	0,4517
120	0,0605	0,1163	0,1585	0,4198
160	0,0431	0,1343	0,1273	0,3943

Com base nos resultados da Tabela 13, construiu-se um gráfico de colunas (Figura 26), com variação de absorbância em função da diferença de dois comprimentos de onda na mesma varredura para cada uma das proporções em função dos tempos testados.

Um fator importante a considerar é que, embora os filmes de PEAD-HSL-AM tenham a concentração nominal de 0,5 e 2 %, devido ao teor de corante ser em torno de 50 %, o filme contém cerca de 0,25 % e 1 % de corante enquanto que no filme PEAD-AM, a proporção em massa de sal de sódio do corante é de 0,5 e 2 %.

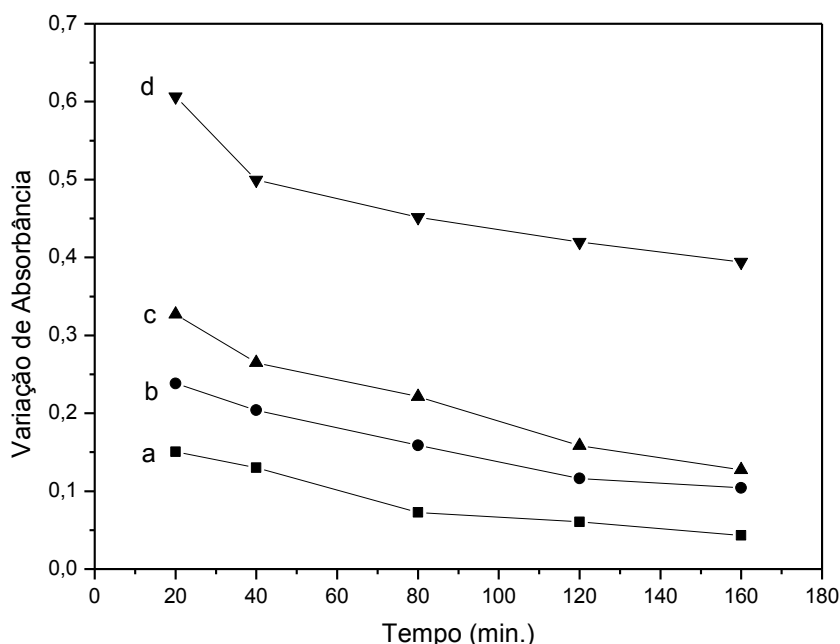


Figura 26: Degradação foto-oxidativa dos compósitos PEAD+Na-AM 0,5 % (a), 2,0 % (b), PEAD+HSL-AM 0,5 % (c) e 2,0 % (d).

Observou-se que, quando o ânion do corante alaranjado de metila está intercalado no hidroxissal de zinco, ocorre uma potencialização na sua absorbância se comparado ao sal de sódio do corante, com um aumento nos valores dos comprimentos de onda (efeito batocrômico) com o ânion intercalado na carga dentro da matriz. Para facilitar a visualização da eficiência da carga na proteção foto-oxidativa, construiu-se um gráfico considerando a maior absorbância como sendo valor unitário e a partir desta calculou-se a demais foto-estabilidades relativas, formando o gráfico corrigido mostrado na figura 27.

Por este gráfico corrigido, fica evidenciada a influência do ânion intercalado na estrutura do hidroxissal de zinco. Além de aumentar (potencializar) a cor no compósito, também apresenta maior estabilidade frente a exposições à radiação

UVC exigindo um tempo maior de radiação para sofrer a degradação. Este fator é importante quando se considera as possíveis aplicações destes compósitos nas muitas áreas que utilizam materiais poliméricos como, indústrias alimentícias, automotivas, eletrônicas, aeroespacial, etc.

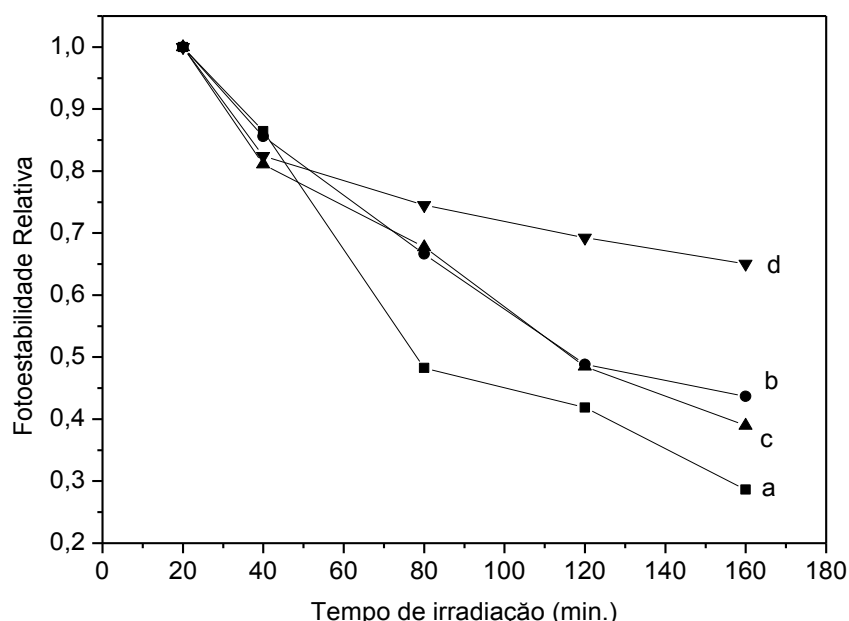


FIGURA 27: FOTOESTABILIDADE RELATIVA DOS COMPÓSITOS PEAD+AM: 0,5 % (a), 2,0 % (b), PEAD+HSL-AM: 0,5 % (c) E 2,0 % (d)

5.1.9 Conclusões Parciais

As sínteses dos HSL intercalados com ânions cloreto e corantes alaranjado de metila e alaranjado II foram bem sucedidas;

Os materiais resultantes se mostraram estáveis termicamente de tal forma que possam ser utilizados como pigmentos na formulação de materiais compósitos utilizando o PEAD como matriz;

O processo de extrusão/injeção produz materiais homogêneos e coloridos, demonstrando uma boa dispersão da fase inorgânica na matriz polimérica;

Devido às características hidrofóbicas da matriz, a intercalação de ânions com características hidrofóbicas entre as lamelas produz compósitos homogêneos e

propriedades novas de uso tecnológico, tal como: embalagens, proteção contra radiação UV, sistemas elétricos, entre outros.

A estrutura química do ânion intercalado mostrou propriedades mecânicas distintas, tanto na intercalação quanto na resposta mecânica na matriz polimérica.

A influência de uma hidroxila lateral na estrutura da molécula de corante intercalado, de modo geral, diminui as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos com HSL-AII, excetuando ao alongamento e a tenacidade.

5.2 RESULTADOS DOS COMPÓSITOS DE PEAD E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

5.2.1 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares por espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

No espectro de FTIR dos HDL intercalados com os corantes aniônicos All e AM (Figura 28 e tabela 15), observa-se a manutenção da maioria das bandas atribuídas ao grupamento sulfonato do corante, presentes nos sais de sódio dos corantes (Figura 28A-b, e).

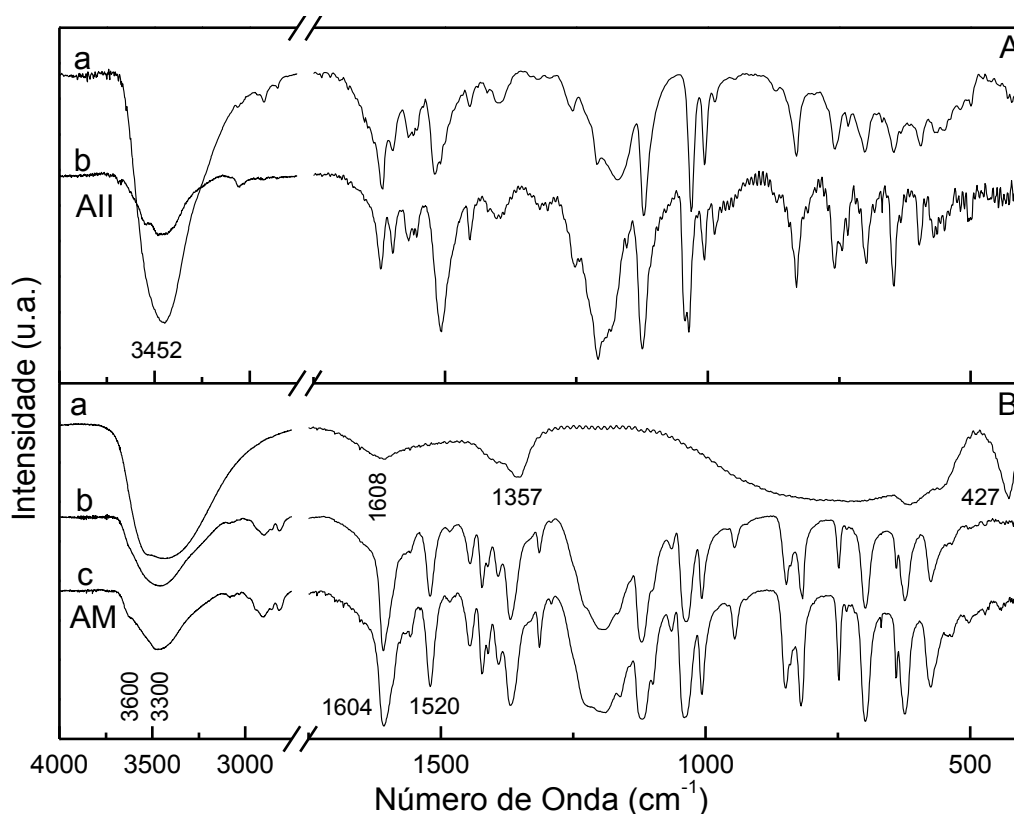


FIGURA 28: MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER. A: HDL-All (a); CORANTE Na-All (b), B: HDL-Cl (a), HDL-AM (b) E CORANTE Na-AM (c).

TABELA 14: VALORES DE FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA, ALARANJADO II E SEUS ÂNIONS INTERCALADOS.

AM (cm ⁻¹)	HDL-AM (cm ⁻¹)	AII (cm ⁻¹)	HDL-AII (cm ⁻¹)	Atribuições
572	571	597	595	ν (M-O-H), ν (O-M-O)
624	622	647	647	ν (=C-H) dos anéis
697	698	700	701	
747	748	733 e 759	757	ν (C-CH) dos anéis
819 e 849	818 e 845	832 e 986	832 e 986	
1006	1006	1006	1006	
1036	1036	1036 e 1043	1031	ν (SO ₃) simétrico
1118	1120	1123	1120	ν (C-N)
1162	1166	1183	1171	ν (SO ₃) Antissimétrico
1312	1313	1209	1209	ν (C-C), ν (C=C)
1366	1365	1252	1257	dos anéis
1421	1422			
		1452	1452	δ (N-H)
1519	1519	1506	1506 e 1519	ν (N=N)
1604	1604	1622	1600 e 1620	ν (C=C)
2852 e 2923	2852 e 2923			ν (C-H)
3350-3550	3350-3550	3330- 3550	3350-3550	δ (H-O-H) e (O-H)

Marangoni (2009).

No composto HDL-AII (Figura 28A-a) houve um alargamento da banda relativa à S-O (ν_s) e uma coalescência e deslocamento da banda relativa à vibração S-O (ν_{as}).no sal de sódio do corante (1036 e 1044 cm⁻¹) para 1031 cm⁻¹no composto intercalado (Figura 28B-b). No composto HDL-AM, essas alterações também

ocorrem, porém são menos perceptíveis (Figura 28A-d). Essa é uma evidência clara de que o grupamento sulfonato está interagindo eletrostaticamente com as lamelas do HDL (Marangoni, 2009).

5.2.2 Caracterização por difração de raios X.

No difratograma de raios X do composto HDL-Cl (Figura 29B-a) observa-se um padrão característico de material lamelar, com picos basais largos e de baixa intensidade, demonstrando que o material possui baixa cristalinidade e tamanho de partículas reduzidas.

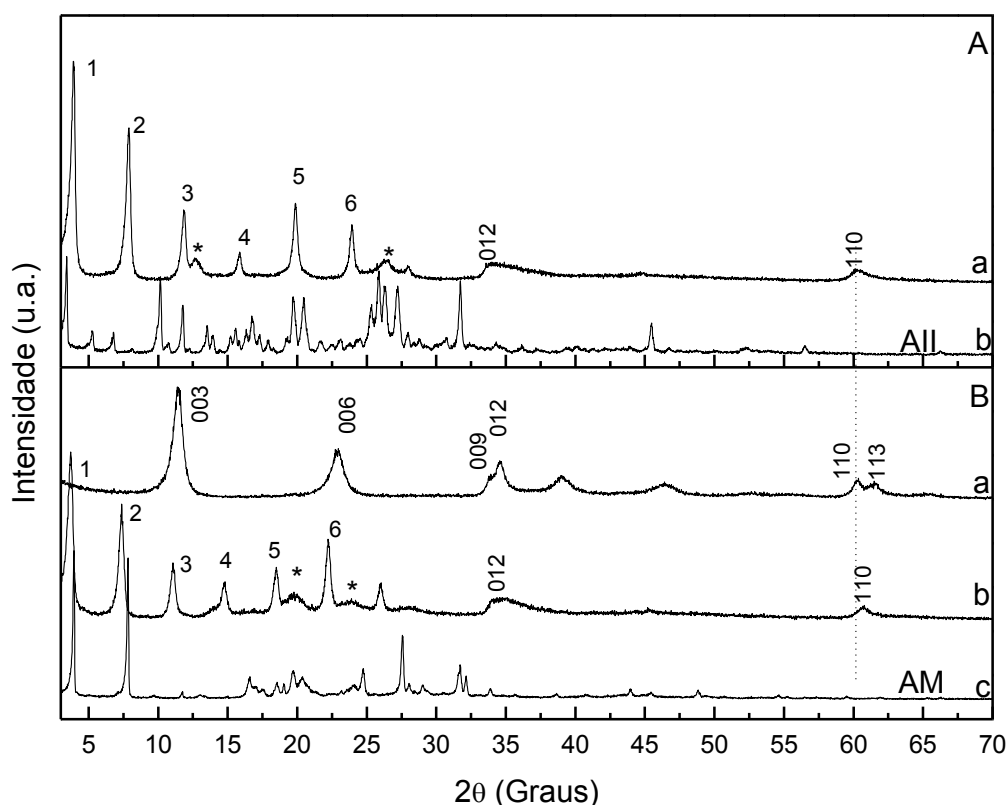


FIGURA 29: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X A: HDL-AII (a), NA-AII (b) e B: HDL-CL (a), HDL-AM (b) E NA-AM (c).

Ao analisar os difratogramas de raios X foi possível afirmar que os compostos apresentaram estrutura lamelar, devido a presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal (00l), numerados na sequência. A distância basal de

7,7 Å é característica do íon cloreto intercalado (CAVANI, 1991). Nos compostos HDL-AII (Figura 29A-a) e HDL-AM (Figura 29B-b), houve a formação de substâncias com distâncias basais de 24,00 e 22,30 Å, respectivamente, o que concorda com a intercalação dos íons dos corantes entre as lamelas do HDL (LIU, 2007; Géraud, 2007).

Em ambos os compostos, picos largos e de baixa intensidade (identificados por *) são provavelmente relacionadas às fases hidratadas ou rearranjo dos íons intercalados entre as lamelas (HDL-AM: 6,95 e 3,38 Å (Figura 29B-b), HDL-AII: 4,49 e 3,72 Å (Figura 29A-a)). Em nenhum dos casos foi observado nenhuma contaminação atribuída ao sal de sódio dos corantes demonstrando que o processo de lavagem foi efetivo (Figura 29 A-b, B-c).

TABELA 15: VALORES DAS DISTÂNCIAS BASAIS PARA OS HDL INTERCALADOS COM ÂNIONS CLORETO E CORANTES.

Pico	HDL-CI			HDL-AM			HDL-AII		
	2θ (°)	n	d (Å)	2θ (°)	n	d (Å)	2θ (°)	n	d (Å)
1	11,40	1	7,76	3,62	1	24,04	3,86	1	22,88
2	22,87	2	7,77	7,348	2	24,06	7,86	2	22,49
3	34,54	3	7,79	11,066	3	23,98	11,86	3	22,38
4	46,64	4	7,79	14,748	4	24,02	15,86	4	22,35
5	-	-	-	18,463	5	24,02	19,89	5	22,32
6	-	-	-	22,23	6	23,99	23,93	6	22,31
	Média		7,78±0,05	Média		24,03±0,05	Média		22,43±0,35

Valores calculados a partir da equação de Bragg $d = n\lambda/2\sin\theta$, com $\lambda = 1,5418\text{Å}$.

Observa-se que no composto HDL-CI os picos de difração (110) e (113) ocorrem separados, o que nos permite calcular o parâmetro de rede “a” pela relação $a = 2d$ (d = distância interplanar do pico 110). Apesar de que nos compostos HDL-AM e HDL-AII, os picos 110 e 113 estejam superpostos, foi possível observar que no composto HDL-AII, o mesmo parâmetro de rede “a” foi obtido, o que atesta a mesma razão molar Zn:Al no composto enquanto que no composto HDL-AM, existe um pequeno enriquecimento de M^{+3} na estrutura, diminuindo a distância entre os metais na lamela (Tabela 16).

Os produtos HDL-AM, HDL-AII apresentam distâncias basais que confirmaram a intercalação dos ânions AM e AII.

TABELA 16: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE "a" A PARTIR DO PLANO 110 DOS HDL.

Amostra	Ângulo 2 θ (°) (110)	Parâmetro de rede "a"
HDL-Cl	60,29	$1,535 \times 2 = 3,07 \text{ \AA}$
HDL-AM	60,71	$1,525 \times 2 = 3,05 \text{ \AA}$
HDL-AII	60,29	$1,535 \times 2 = 3,07 \text{ \AA}$

Quando se subtraiu a espessura da lamela (4,8 Å) das distâncias basais da ordem de 24,03 e 22,40 Å, tem-se valores próximos a 19,2 e 17,6 Å, que é maior que os ânions dos corantes (16,7 e 12,9 Å), estimado pelo programa hyperchem, respectivamente (Silva, MLN – 2012). Essa variação pode ser consequência da forma em que o ânion se encontra no espaço interlamelar, além da presença de água próxima ao grupo sulfonato do corante, conforme demonstrado pela Figura 30, para a intercalação dos íons AM e AII nos HDL de Zn e Al, preparados pelo método de troca iônica (Marangoni, R. - 2009).

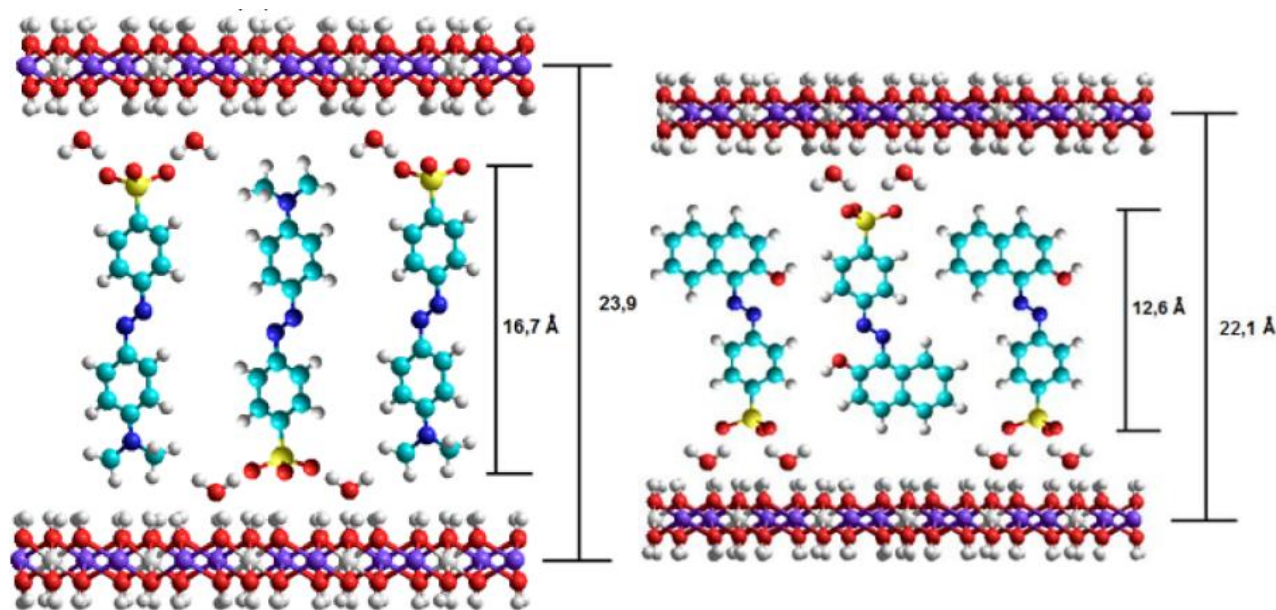


FIGURA 30: MODELO ESQUEMÁTICO DA INTERCALAÇÃO DOS ÂNIONS DOS CORANTES AZO (AM E AII) EM HDL NA RAZÃO MOLAR 2:1 DE ZN:AL. (MARANGONI, R. – 2009)

5.2.3 Caracterização dos HDL-AM e HDL-AII por microscopia eletrônica de varredura.

Por microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar cristais com características dos HDL, os quais se apresentam na forma de placas. Fica evidente que ambos os materiais possuem cristais de dimensão semelhante, como já evidenciado pela largura dos picos de difração observados na figura 29. Considerando-se que os cristais possuem dimensões laterais menores que aqueles observados para os HSL (Figura 13), após incorporação na matriz polimérica, mesmo sem o processo de delaminação/esfoliação, estes materiais obtidos são considerados nanocompósitos poliméricos.

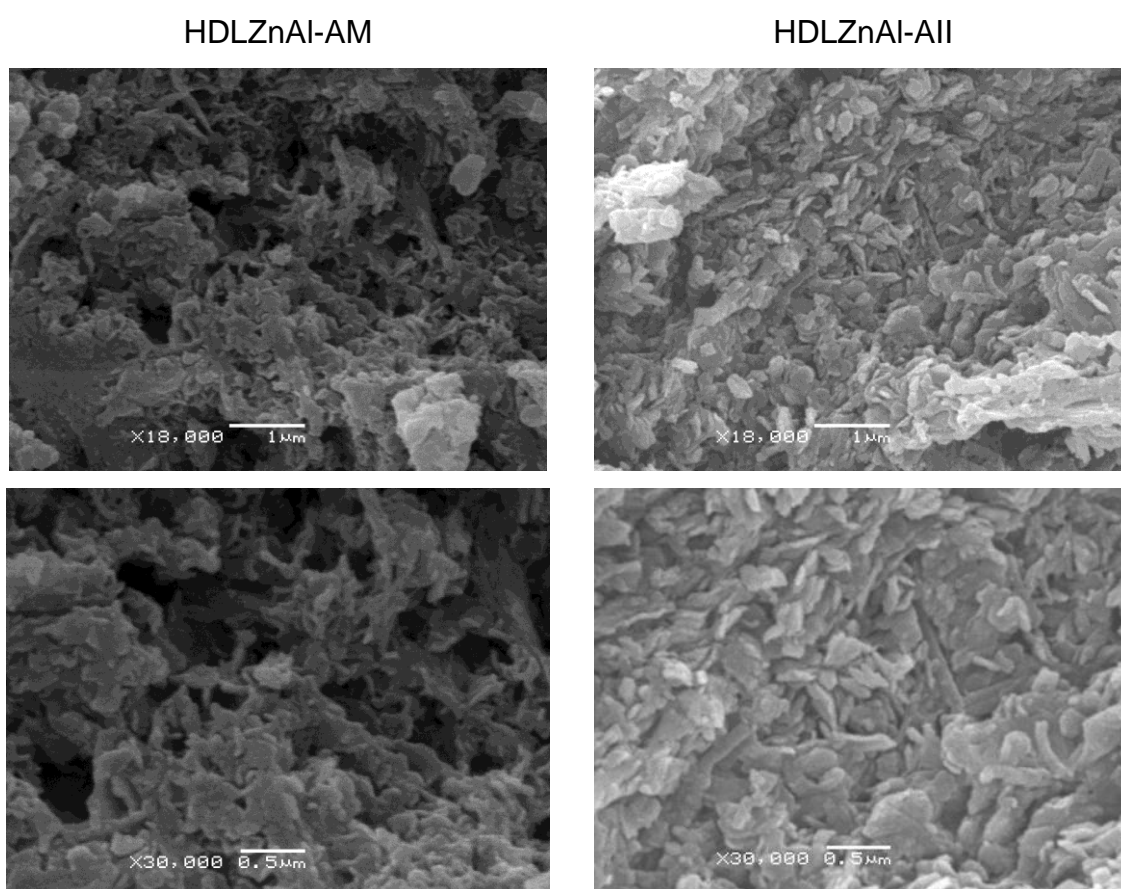


FIGURA 31: MICROGRAFIAS DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA (HDL-AM) E ALARANJADO II (HDL-AII).

5.2.4 Caracterização dos HDL-AM e HDL-AII por análise térmica (TGA/DTA).

As curvas de análise térmica (Figura 32) mostram semelhanças entre os compostos intercalados com os ânions dos corantes alaranjado de metila e alaranjado II.

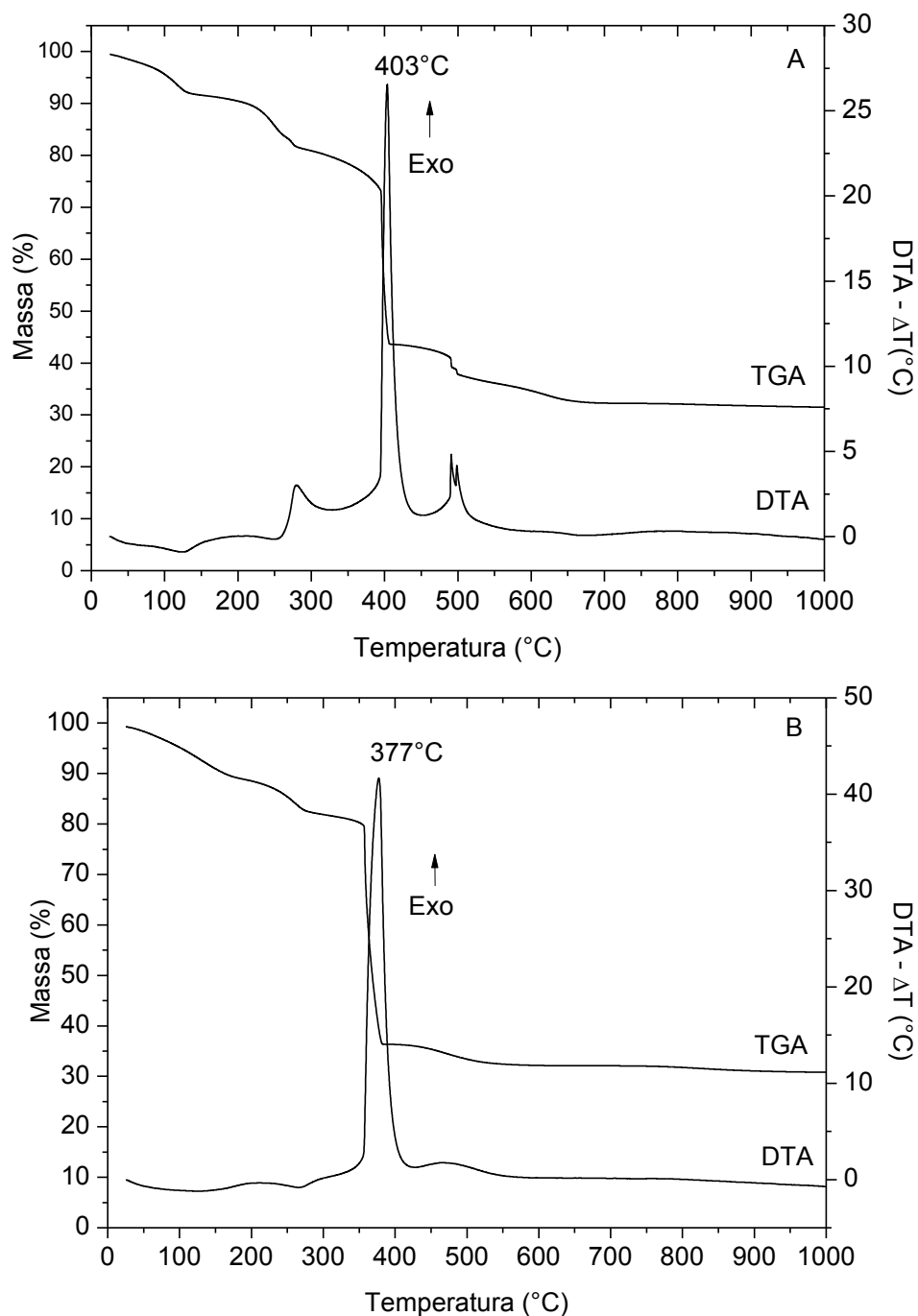


FIGURA 32: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS COMPOSTOS HDL-AM (A) E HDL-AII (B).

Em ambos os casos, são observados dois eventos de perda de água fisissorvida e intercalada (até 250 °C), acompanhados de dois picos endotérmicos nas curvas de DTA (123 e 247 °C para HDL-AM e 123 e 266 °C para HDL-AII). Em seguida é observado um pico exotérmico, associado a um evento de perda de massa, o qual é atribuído à queima de matéria orgânica até cerca de 450 °C (picos exotérmicos em 403 °C para HDL-AM e 377 °C para HDL-AII).

Por último, observa-se a decomposição de um composto intermediário contendo íons sulfato, aos respectivos óxidos a partir de 450 °C (picos exotérmicos em 490 °C e 466 °C para HDL-AM e HDL-AII, respectivamente), sendo esse último evento mostrando um ombro mais alargado pela demora na decomposição e formação do óxido metálico a partir de 700 °C. Os teores de resíduo de 67,7 % e 69,19 % para HDL-AM e HDL-AII respectivamente, levou a determinação das fórmulas moleculares dos compostos obtidos, sendo $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{AM})_{0,33} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{AII})_{0,32}\text{Cl}_{0,01} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ para HDL-AM e HDL-AII, respectivamente. O valor menor observado para o ânion alaranjado II no HDL-AII, tem relação provavelmente com o tamanho do grupo naftênico, causando impedimento estérico na intercalação conforme visualizado nas Figuras 30 A e B.

Após confirmação das estruturas das cargas por FTIR, DRX, MEV e TGA/DTA foram preparados corpos de prova por extrusão e injeção. As condições estão descritas no procedimento experimental 4.2.3, obtendo compósitos poliméricos de PEAD com HDL contendo íons cloreto e ânions dos corantes intercalados que serão caracterizados nas etapas transcritas a seguir.

5.2.4.1 Caracterização dos compósitos por Imagem digital

A Figura 33 mostra uma imagem digital dos corpos de prova do PEAD puro (Figura 33A-a, B-a), compósitos de PEAD/HDL-AM (Figura 33A-b-f) e PEAD/HDL-AII (Figura 33B-b-f) obtidos por extrusão/injeção. Observa-se que o PEAD, como esperado para um polímero semicristalino, se apresenta como uma coloração branca leitosa e os compósitos, independente da carga, se apresentam como coloração típica do corante, a qual aumenta de intensidade quando do aumento do

teor de pigmento. Por correlação, nesta etapa estão sendo considerados os corpos de prova preparados a partir dos sais de sódio, sendo que as imagens estão mostrados junto com os hidroxissais (Figura 16).

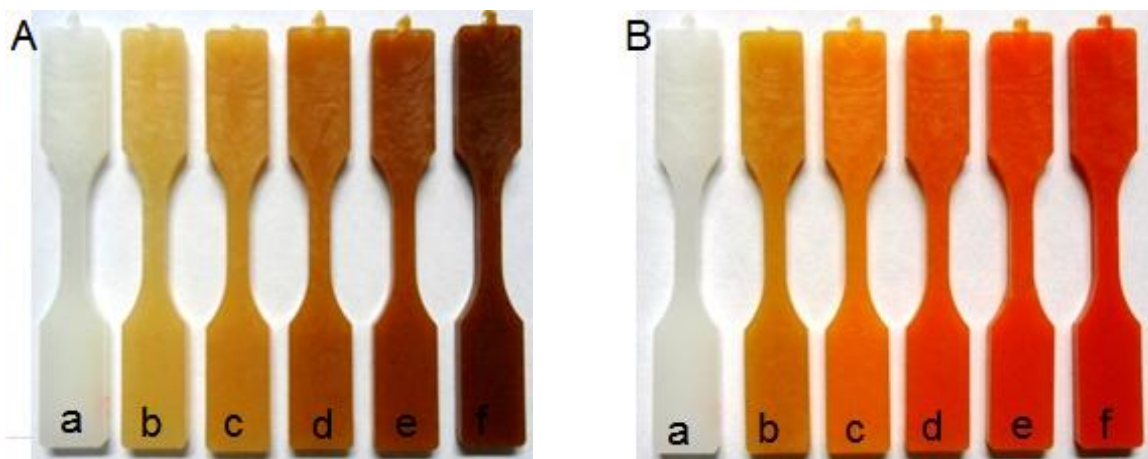


FIGURA 33: FOTOS DOS CORPOS DE PROVA A: PEAD PURO (a), COM HDL-AM: 0,1 % (b); 0,2 % (c); 0,5 % (d); 1,0 % (e); 2,0 % (f) e B: PEAD PURO (a) COM HDL-AII: 0,1 % (b); 0,2 % (c); 0,5 % (d); 1,0 % (e) E 2,0 % (f).

5.2.4.2 Caracterização dos compósitos de PEAD com cargas por ensaios mecânicos de tração.

De posse dos resultados analíticos obtidos dos corpos de prova, efetuou-se o tratamento estatístico. A sequência utilizada foi a mesma dos compósitos contendo HSL. Destes tratamentos estatísticos, utilizou-se a média e o desvio padrão dos valores de 5 corpos de prova analisados e estes foram convertidos em tabelas. Os ensaios mecânicos extraídos foram o módulo de Young (E), a tensão máxima (σ_u), o Alongamento (%) e a tenacidade (MJ.m^{-3}) (Tabela 16).

Para facilitar a interpretação dos resultados, foram construídos gráficos destes valores para explicar as tendências observadas (Figura 34). Para os compósitos preparados com HDL-AM foi verificado que houve aumento no módulo de Young e tensão máxima em todas as porcentagens utilizadas, comparado com a matriz pura ou contendo o sal de sódio do corante. O HDL-CI por ser hidrofílico

manteve todas as propriedades próximas aos valores da matriz pura, o mesmo observado para alongamento e tenacidade. O sal de sódio do alaranjado de metila diminui os valores de módulo de Young e tensão máxima, porém aumento o alongamento e a tenacidade dos compósitos.

TABELA 17: PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MATRIZ DE PEAD E SEUS COMPÓSITOS.

Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ.m⁻³)
PEAD + HDL-CI				
0,0	922,6±17,3	26,1±0,5	587,8±36,6	113,8±6,6
0,1	974,9±38,6	26,1±0,9	633,0±26,6	131,6±7,5
0,2	979,2±39,5	26,9±1,3	699,1±36,2	152,5±13,9
0,5	930,5±67,4	25,3±1,2	620,5±66,0	124,5±16,7
1,0	955,3±70,8	25,7±1,8	588,8±26,6	117,2±6,7
2,0	1017,9±44,9	27,1±1,7	624,4±68,9	135,2±25,0
PEAD + HDL-AM				
0,1	1044,1±38,4	28,7±1,6	467,2±38,5	105,4±7,5
0,2	1032,2±19,8	27,9±0,5	457,9±30,9	101,3±8,3
0,5	1042,1±25,2	28,1±0,9	468,4±27,8	103,8±8,9
1,0	1023,9±20,2	27,5±0,5	497,5±26,6	108,8±4,9
2,0	1043,5±18,2	27,7±0,4	363,2±42,5	100,9±12,3
PEAD + Na-AM				
0,1	838,5±17,5	24,3±0,5	919,2±98,1	184,8±22,8
0,2	853,4±7,4	23,7±0,9	816,3±139,4	157,3±32,4
0,5	880,3±8,9	24,8±0,6	710,8±49,2	145,2±14,4
1,0	854,2±15,8	24,8±0,9	871,7±90,0	179,0±21,2
2,0	868,3±20,4	24,1±0,9	953,9±80,6	187,5±11,9

Um importante fator que dificulta o uso de corantes utilizados na forma de sal de sódio é que esse com o tempo migram para superfície do compósito, sendo liberados por contato e consequentemente gerando toxidez. Por este fato, esta

pesquisa prática tem potenciais aplicações em atividades industriais, tendo em vista que os ânions do corante ficam intercalados e esta liberação não ocorre, conforme trabalho realizado por Cursino, (2012) com uso de surfactantes. Para os compósitos de PEAD+HDL-All foram seguidos os mesmos critérios de preparação e interpretação usados para os compósitos PEAD+HDL-AM. Na Tabela 17 estão expressos os resultados obtidos a partir de 5 corpos de prova de cada proporção utilizada, usando valor médio e desvio padrão destas análises.

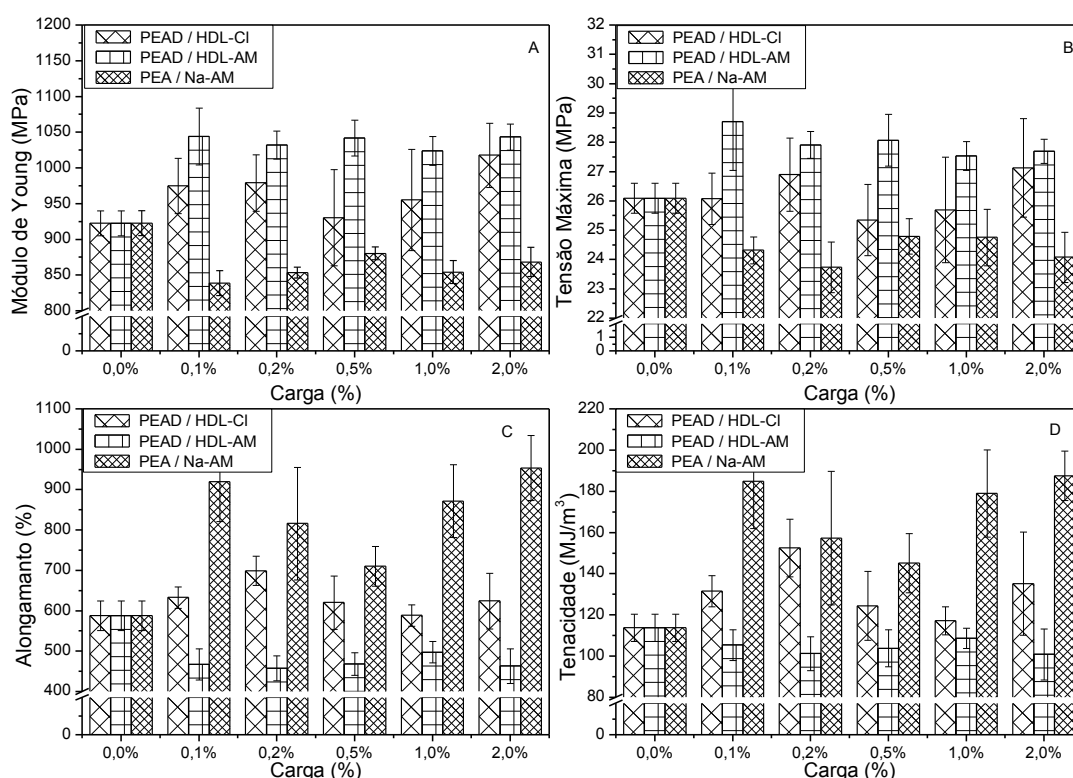


FIGURA 34: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PEAD. (A) MÓDULO DE YOUNG; (B) TENSÃO MÁXIMA, (C) ALONGAMENTO E (D) TENACIDADE.

Observa-se de modo geral, que os compósitos de PEAD utilizando HDL-All como carga apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos dos compósitos contendo HDL-AM. Isso se deve basicamente ao arranjo estrutural de cada um dos corantes, ao caráter mais hidrofílico do ânion alaranjado II (mais polar), em relação ao ânion do alaranjado de metila. Sistemáticamente, os sais de sódio do corante, diminuem os módulos de Young e tensão máxima e aumenta o alongamento, a

tenacidade, isso devido ao efeito plastificante desses sais na matriz polimérica. Estas características também foram observadas para os sais de sódio dos corantes que agem como aditivo facilitador de deslizamento após incorporação na matriz, aumento alongamento e tenacidade. Este fator foi observado também durante o processamento dos compósitos, sendo necessária uma força menor na preparação durante extrusão, porém não foi medido por falta de software acoplado ao equipamento para medir a reologia simultaneamente.

TABELA 18: PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MATRIZ DE PEAD E SEUS COMPÓSITOS CONTENDO HDL-AII E NA-AII.

Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ/m³)
PEAD + HDL-AII				
0,0	922,6±17,3	26,1±0,5	587,8±36,6	113,8±6,6
0,1	946,2±91,7	26,7±1,8	506,2±51,5	106,3±18,1
0,2	995,5±32,7	27,2±0,9	474,1±29,0	101,7±10,5
0,5	972,9±48,0	27,2±1,0	634,5±33,3	141,5±13,3
1,0	932,6±53,1	25,5±1,4	590,8±26,6	120,3±10,8
2,0	1029,0±38,4	27,9±0,6	566,7±37,8	127,5±7,6
PEAD + Na-AII				
0,1	883,2±26,8	25,1±0,6	607,1±41,1	122,4±9,7
0,2	861,1±13,1	24,3±0,8	866,7±52,3	177,2±7,2
0,5	885,4±18,4	24,2±1,1	728,1±31,6	143,5±12,8
1,0	840,8±26,2	23,6±1,0	707,8±45,5	133,8±10,1
2,0	949,2±21,8	25,3±1,0	724,2±46,6	139,2±9,5

Com base nestes tratamentos estatísticos, foram montados os gráficos que representam as propriedades destes compósitos de PEAD+HDL-Cl, PEAD+HDL-AII e PEAD+Na-AII. Os gráficos nos mostram que a carga HDL-AII faz com que se mantenha o módulo de Young e na tensão máxima com as proporções testadas, não influenciando nas propriedades mecânicas do polímero, porém transferindo cor e proteção e efeitos foto-oxidativos sobre a matriz. Para o alongamento e a tenacidade

dos compósitos de 0,1 e 0,2 % de carga incorporada, tem diminuição de sua propriedade mecânica, recuperando e estabilizando com 0,5; 1,0 e 2,0 %.

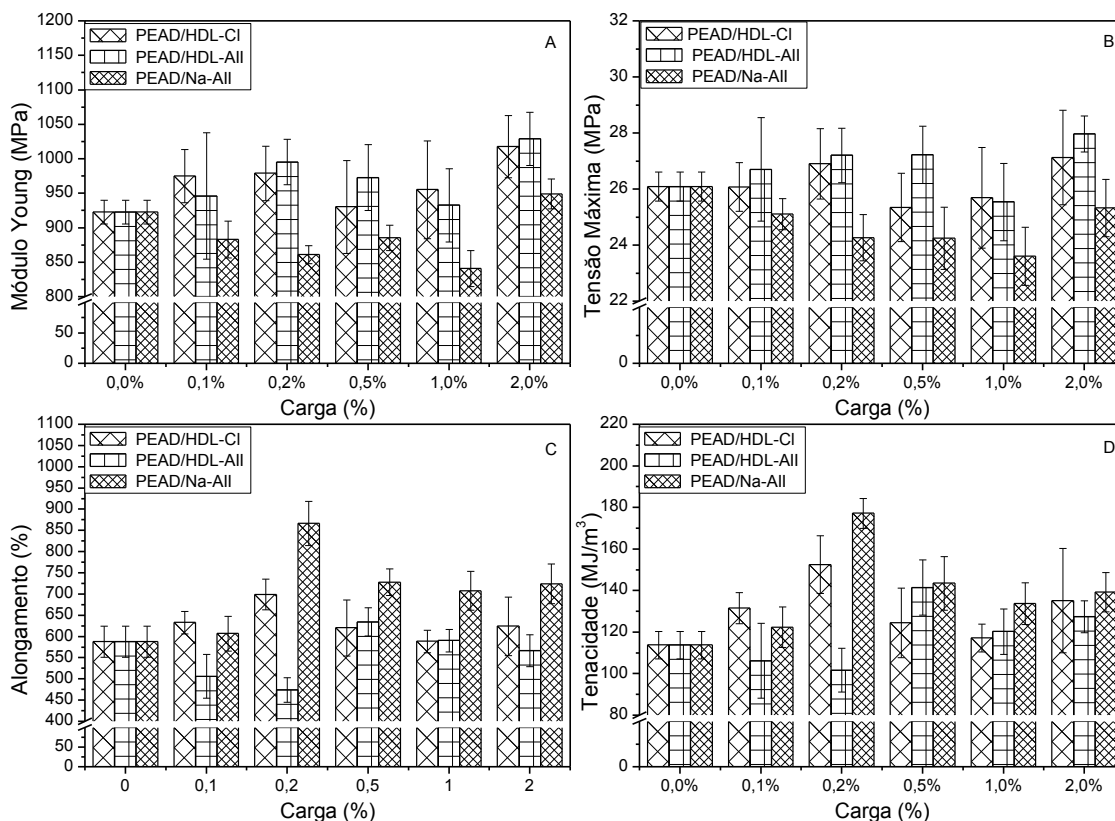


FIGURA 35: GRÁFICOS DE COLUNAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PEAD COM HDL-CL, HDL-AII E NA-AII. MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B), ALONGAMENTO (C) E TENACIDADE (D).

5.2.5 Caracterização dos compósitos poliméricos por difração de raios X.

Os difratogramas de raios X dos compósitos PEAD/HDL-AM e PEAD/HDL-AII (Figura 36) mostram picos de difração de baixa intensidade, quando teores de 2,0 % são utilizados (mostrados por setas). Essa é uma evidência de que os materiais retêm pelo menos parte da sua estrutura após incorporação na matriz polimérica. Observou-se também que a carga após extrusão e injeção dos corpos de prova não destruíram a estrutura dos cristais, mostrando que as cargas são estáveis termicamente nas condições de processamentos dos compósitos.

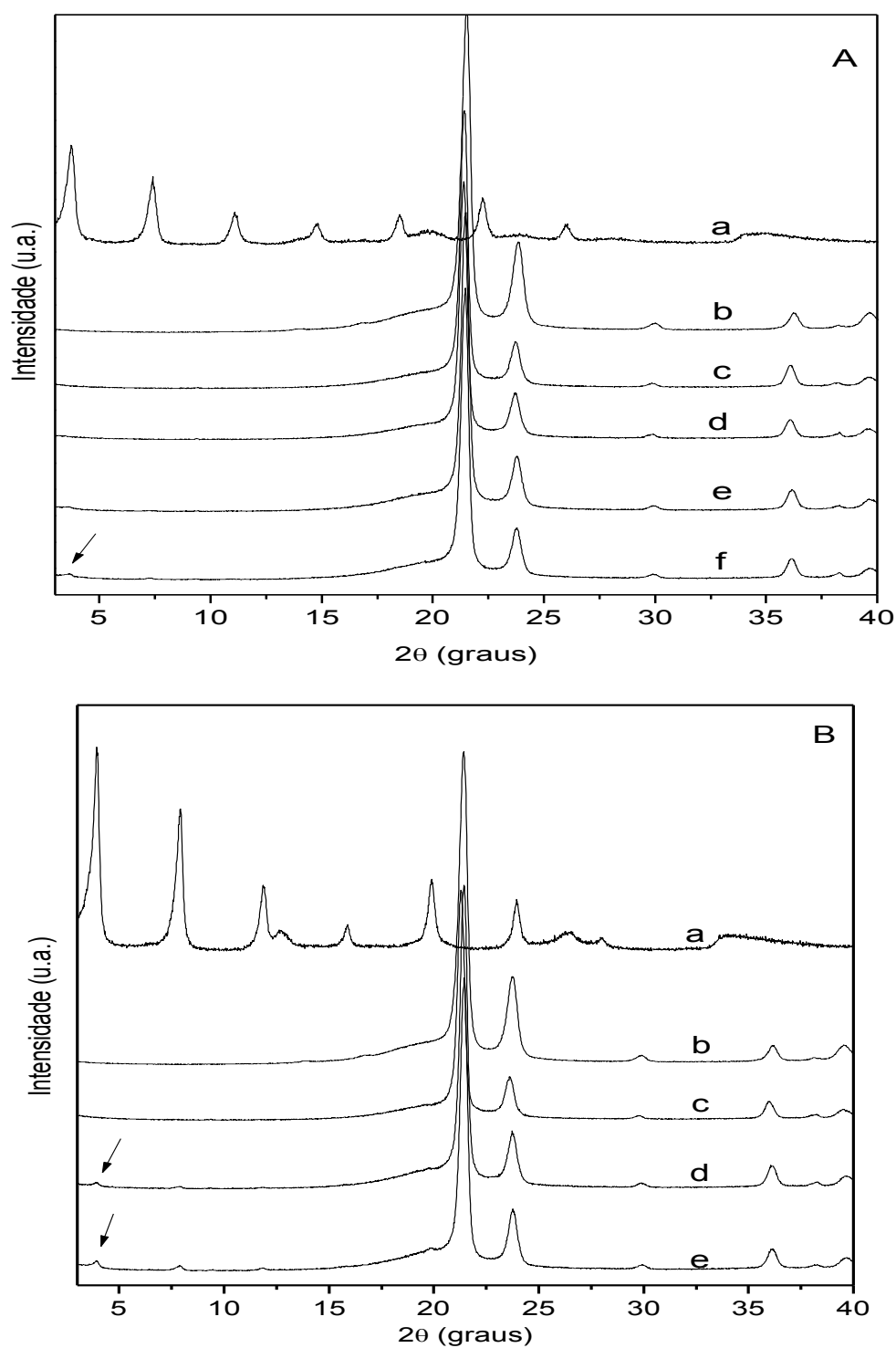


FIGURA 36: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO PEAD, CARGAS E SEUS COMPÓSITOS CONTENDO: A – HDL-AM (a), PEAD (b), 0,2 (c), 0,5 (d), 1,0 (e) e 2,0 % (f) DE HDL-AM; B - HDL-AII (a), PEAD (b), 0,5 (c), 1,0 (d), e 2,0 % (e) DE HDL-AII.

5.2.6 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Estudos de calorimetria diferencial de varredura dos compósitos mostraram alterações significativas nas temperaturas de fusão dos compósitos de PEAD avaliados (Figura 37 e tabela 18), quando são avaliadas a primeira e a segunda varredura de aquecimento, independente do tipo de carga utilizada.

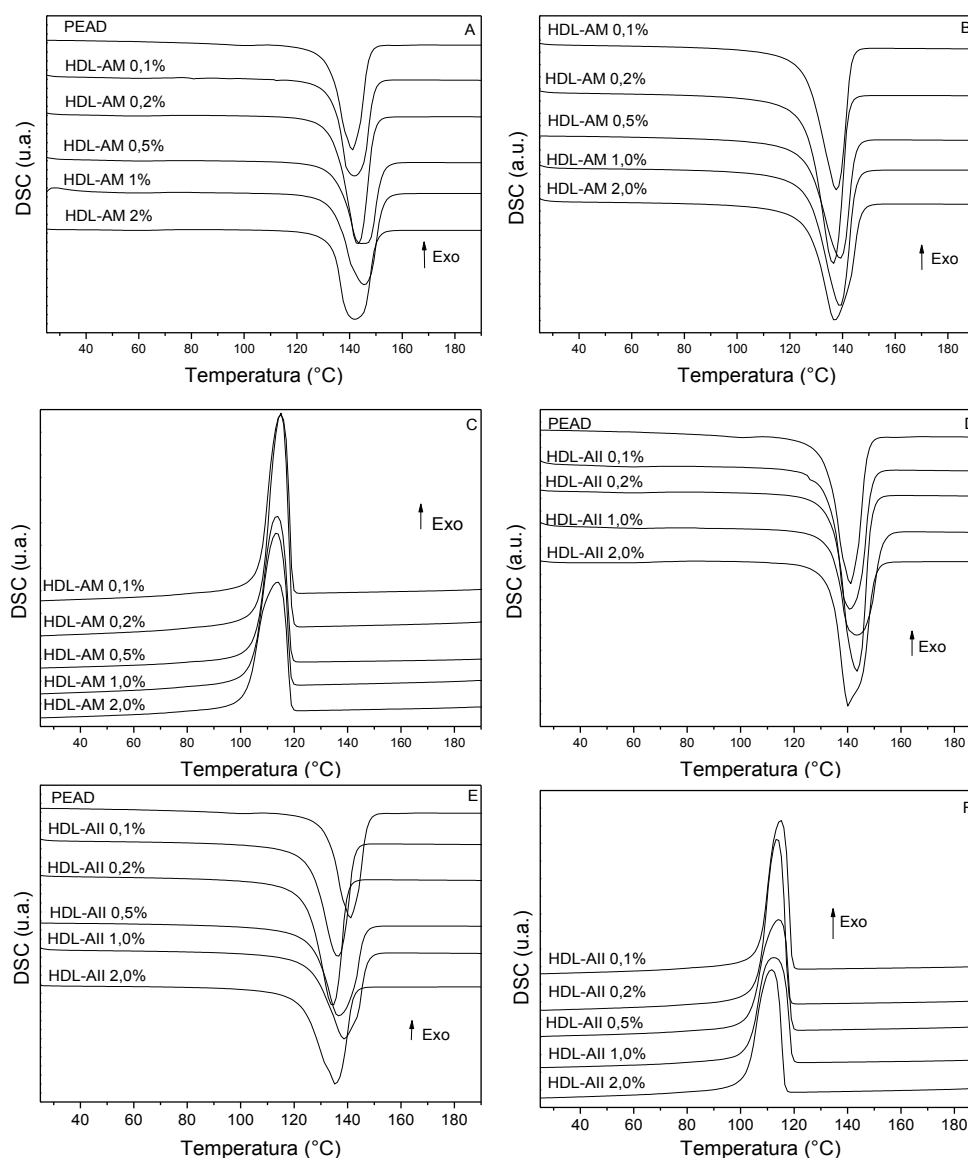


FIGURA 37: CURVAS DE DSC DO PEAD PURO E COMPÓSITOS DE PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII. PEAD/HDL-AM: PRIMEIRO AQUECIMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B), SEGUNDO RESFRIAMENTO (C). PEAD/HDL-AII: PRIMEIRO AQUECIMENTO (D), SEGUNDO AQUECIMENTO (E), SEGUNDO RESFRIAMENTO (F).

Um decréscimo entre 3 e 7 °C foi obtido, fato que pode ser atribuído a cisão, degradação e mudanças na orientação das cadeias poliméricas após o processo de aquecimento da amostra que ocorreu até 200 °C. Excetuando-se a amostra contendo PEAD/HDL-AM na proporção de 1 %, todas as amostras contendo PEAD/HDL-AII apresentaram entalpias de fusão maiores que as amostras contendo PEAD/HDL-AM, a mesma tendência é verificada para as entalpias de cristalização, fato que se deve ao maior efeito nucleador da carga mais hidrofílica (HDL-AII).

Comparando as entalpias de fusão e cristalização dos compósitos nos gráficos (figura 37 A, B, C, D, E e F), verificou-se um alargamento dos picos em todos os compósitos contendo as cargas, devido provavelmente as cargas agirem como isolantes e/ou refratários dentro da matriz polimérica.

TABELA 19: TEMPERATURAS DE FUSÃO ($T_{FUS.}$) E CRISTALIZAÇÃO ($T_{CRIST.}$) E ENTALPIAS DE FUSÃO ($\Delta H_{FUS.}$) E CRISTALIZAÇÃO ($\Delta H_{CRIS.}$) DOS NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII, RESPECTIVAMENTE.

Carga		PEAD/HDL-AM				
(%)	$T_{fus.}^*$ (°C)	$T_{fus.}^{**}$ (°C)	$T_{crist.}^{**}$ (°C)	$\Delta H_{fus.}^{**}$ (J/g)	$\Delta H_{crist.}^{**}$ (J/g)	Cristal. (%)
0,0	141	-	111	-182,5	180,7	62,37
0,1	142	137	115	- 209,3	209,7	71,53
0,2	143	136	115	- 232,8	233,9	79,56
0,5	145	139	113	- 191,1	189,5	65,31
1,0	145	139	113	- 206,9	204,3	70,71
2,0	142	137	113	- 203,8	203,8	69,65
Carga		PEAD/HDL-AII				
(%)	$T_{fus.}^*$ (°C)	$T_{fus.}^{**}$ (°C)	$T_{crist.}^{**}$ (°C)	$\Delta H_{fus.}^{**}$ (J/g)	$\Delta H_{crist.}^{**}$ (J/g)	Cristal. (%)
0,1	140	135	115	- 220,1	217,7	75,22
0,2	143	136	115	- 230,6	227,6	78,81
0,5	143	136	114	- 217,6	217,6	74,36
1,0	143	138	113	- 215,2	217,6	73,54
2,0	141	138	114	- 212,5	216,4	72,62

* - primeiro ciclo de aquecimento / resfriamento, ** - segundo ciclo de aquecimento / resfriamento.

Este comportamento é característico quando materiais poliméricos (compósitos) são expostos a variações de temperatura durante análise, por rearranjos estruturais das cadeias do polímero, perdendo cristalinidade ou até iniciando degradação.

Com base nos valores das entalpias dos compósitos analisados, foi calculada a cristalinidade usando a mesma metodologia seguida para o hidroxissal contendo ambos os ânions dos corantes intercalados. Na Tabela 19, verificou-se que em função da carga e de sua proporção nos compósitos os maiores valores de módulo de Young e tensão máxima foram observados com 0,5 % do HDL-AM incorporado na matriz, devido provavelmente pela interação da cadeia do corante com a matriz polimérica após processamento.

5.2.7 Caracterização dos compósitos poliméricos por análise térmica (TGA/DTA).

Para verificar eventuais diferenças de estabilidade térmica dos compósitos, as medidas de TGA/DTA foram realizadas nos compósitos poliméricos (Figura 38). Verificamos reduções nos valores das temperaturas de degradação da matriz polimérica com o aumento de carga incorporada. Isto provavelmente está causando fissuramento durante o aquecimento ou ainda gerando radicais livres a partir dos ânions dos corantes intercalados. As temperaturas de degradação dos compósitos demonstra linearidade com a proporção aumentada de carga na matriz, conforme visualizado na Figura 38, tanto para o compósito contendo HDL-AM como o contendo HDL-AII respectivamente.

Nos corantes intercalados as decomposições do HDL-AM e HDL-AII ocorrem com picos de DTA em 403 °C e 377 °C, respectivamente (Figura 38) enquanto que o PEAD puro, esse pico ocorre em 379 °C. Observa-se que nos compósitos PEAD/HDL-AM contendo 0,1, 0,5 e 2 %, os picos de DTA ocorrem respectivamente em temperaturas de 368, 343 e 328 °C (Figura 38 B). Nos compósitos PEAD/HDL-AII contendo 0,1, 0,5 e 2 %, os picos de DTA ocorrem em temperaturas de 368, 353 e 331 °C, respectivamente.

Essa observação vai em direção oposta do que é geralmente observado para HDL utilizados como cargas em polietileno (Ding, 2006; Costa 2007; Manzi-Nshuti, 2009), quando maiores cargas preconizam aumento da estabilidade térmica do polímero. Esse fenômeno da diminuição da estabilidade do PEAD observado nos picos de DTA nos inícios das degradações (onsets) das curvas de TGA, independente do tipo de carga que foi utilizada, pode ser interpretado como sendo devido ao baixo nível de interação das cargas com o polímero e baixa estabilidade térmica das cargas contendo os corantes azo intercalados.

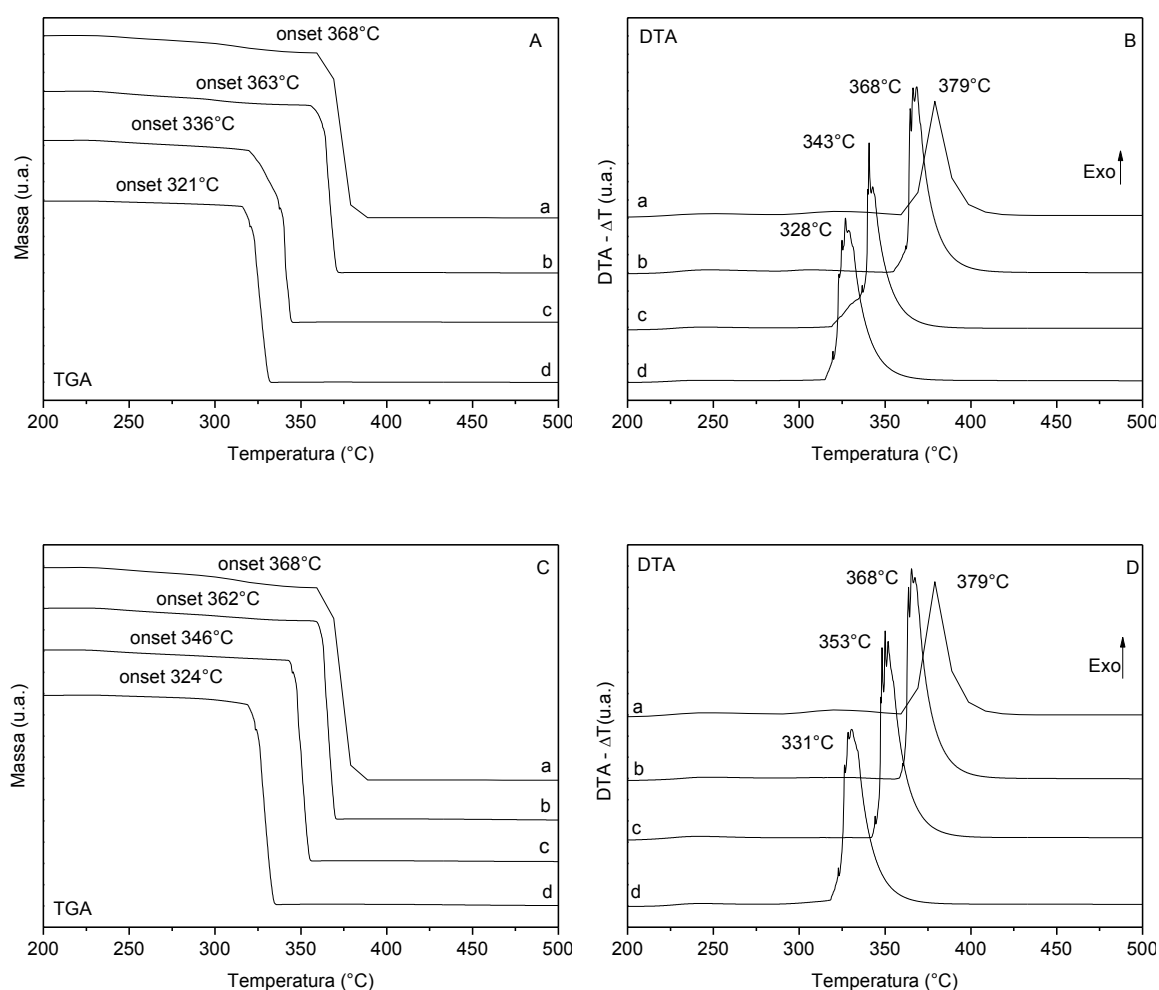


FIGURA 38: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA (A,C) E DTA (B,D) DOS COMPÓSITOS PEAD/HDL-AM E PEAD/HDL-AII, RESPECTIVAMENTE. A E B – PEAD PURO (a) E PEAD/HDL-AM – 0,1 % (b), 0,5 % (c) E 2,0 % (d); C E D – PEAD PURO (a) e PEAD/HDL-AII – 0,1 % (b), 0,5 % (c) E 2,0 % (d).

5.2.8 Caracterização dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na Figura 39 podemos observar que ambos os compósitos nas suas proporções apresentam homogeneidade, visualizada por microscopia dos corpos de prova. Mesmo com ampliações de 30000x não foi possível visualizar as cargas na matriz polimérica.

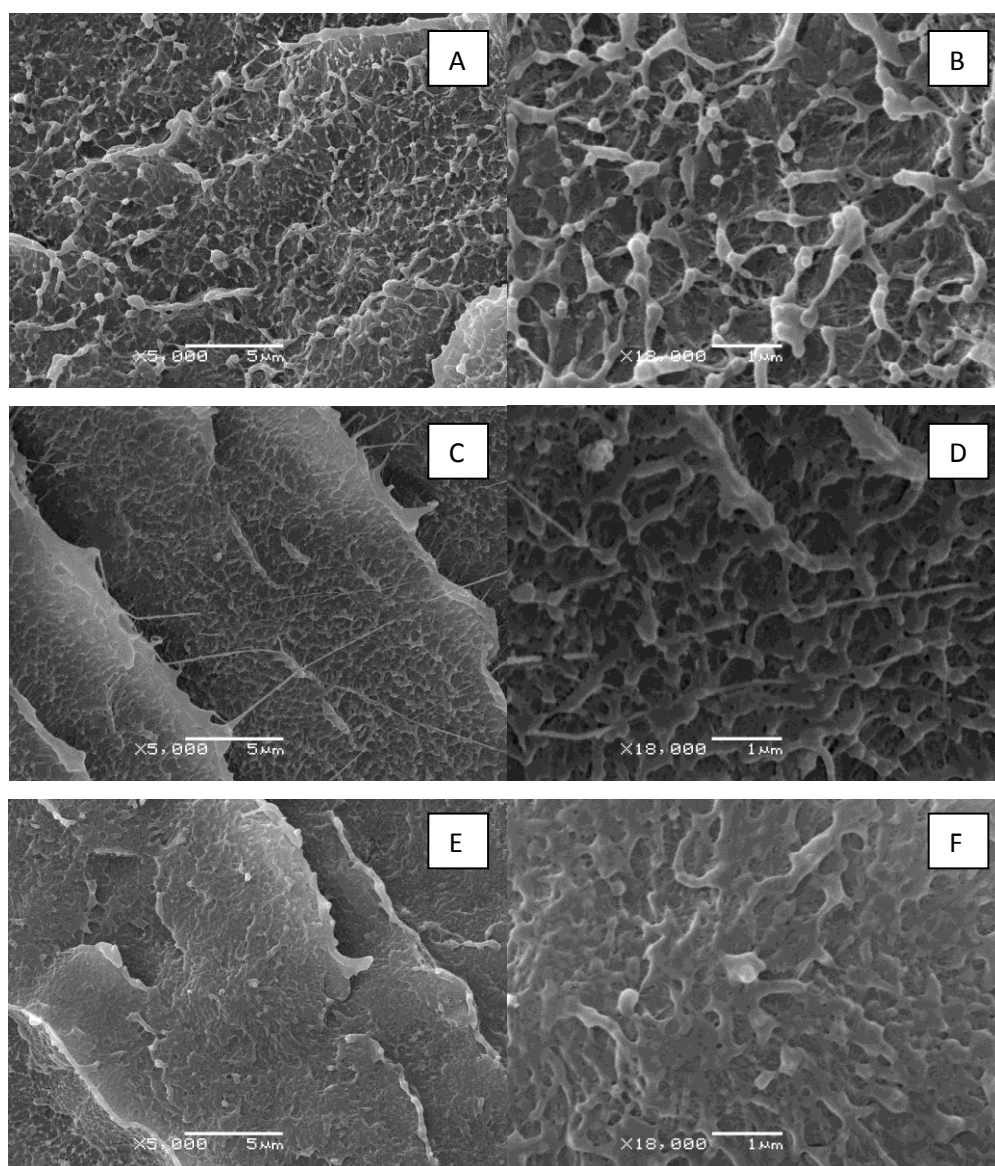


FIGURA 39: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURAS DO PEAD PURO (A,B) E COMPÓSITOS CRIOFRATURADOS CONTENDO 2,0 % PEAD/HDL-AII (C,D) E PEAD/HDL-AM (E,F).

5.2.9 Avaliação do tempo de extrusão sobre propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos de PEAD com HDL-AM 2 % em massa.

Para avaliar o efeito do tempo de extrusão sobre as propriedades dos compósitos, foram preparados compósitos em tempos maiores usando PEAD/HDL-AM contendo 2,0 % de carga. Em todos os compósitos observou-se a formação de materiais homogêneos, independente do tempo de extrusão que variou de 5 a 40 minutos. Nos tempos de 20 e 40 minutos, houve a formação de pequenos pontos escuros, que podem ser atribuídos à parcial degradação do polímero pela carga, através da cisão de cadeias e/ou oxidação química.

Com o aumento do tempo de extrusão, embora as barras de erro estejam dentro da mesma faixa, foi observada uma tendência de diminuição do módulo de Young e tensão máxima com aumento do alongamento e da tenacidade, evidenciando que tempos maiores de extrusão gera uma diminuição das propriedades mecânicas do compósito polimérico. Na Tabela 20 estão demonstrados os valores encontrados para este procedimento analítico com seus respectivos desvios padrões para o módulo de Young, Tensão máxima, alongamento e tenacidade.

TABELA 20: TEMPOS DE PROCESSAMENTO EM MINUTOS, MÓDULO DE YOUNG, TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO E TENACIDADE PARA OS COMPÓSITOS PEAD+HDL-AM 2,0 % EM MASSA..

Tempo (minutos)	Mód. Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (MJ/m³)
5	974,3±43,6	26,2±1,5	469,9±53,8	95,5±12,2
10	929,3±19,7	24,8±0,5	533,3±17,3	105,6±5,5
20	925,7±52,1	24,6±0,9	495,1±32,9	94,9±7,1
40	884,3±55,0	23,8±1,5	614,9±23,4	119,1±9,3

Com base nos valores da Tabela 20, foram gerados gráficos para facilitar a visualização e as tendências que os compósitos poliméricos preparados apresentam

nestas condições testadas. Além de apresentarem diminuição das propriedades mecânicas, o tempo de processamento influenciou em maior esfoliação das cargas no compósito, confirmado por difração de raios X. Estas condições de processamento produziram diminuição no módulo de Young e tensão máxima, porém aumentaram o alongamento e a tenacidade, fazendo com que este material apresente restrição para propriedades que necessitem resistência, mas ganhando em propriedades de tenacidade e alongamento.

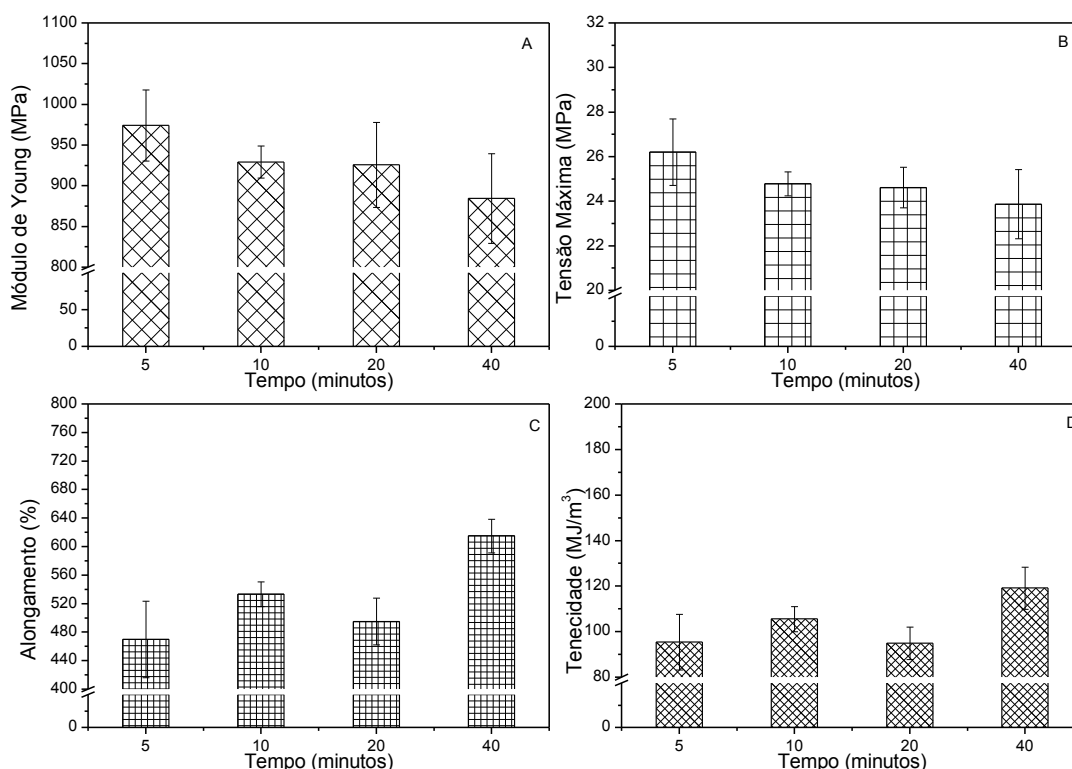


FIGURA 40: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PEAD+HDL-AM 2,0 % M:M, EXTRUSADO EM DIFERENTES TEMPOS. (A) MÓDULO DE YOUNG; (B) TENSÃO MÁXIMA; (C) ALONGAMENTO E (D) TENACIDADE.

5.2.10 Medidas de análise térmica (TGA/DSC simultâneos) dos compósitos.

Nesta análise verificou-se que a carga reduz a temperatura de início de degradação (onset) da matriz polimérica de PEAD, conforme visualizado pela técnica de TGA/DTA anteriormente descrita. Isto fica visível na Figura 41A para a carga HDL-AM, utilizada na matriz polimérica, sendo que esta alteração também

aparece na calorimetria diferencial de varredura (DSC) simultânea visualizada na Figura 42B. Embora tenha sido utilizado nitrogênio como atmosfera protetora, observa-se que ocorrem picos exotérmicos o que sugere a contaminação do nitrogênio com oxigênio. Além disso, estes resultados apresentam correlação com as análises térmicas feitas destes compósitos por TGA/DTA, com suas respectivas reduções de temperatura descritas no item 4.2.8, confirmando a influencia da carga na estrutura da matriz durante o processamento por extrusão/injeção do compósito.

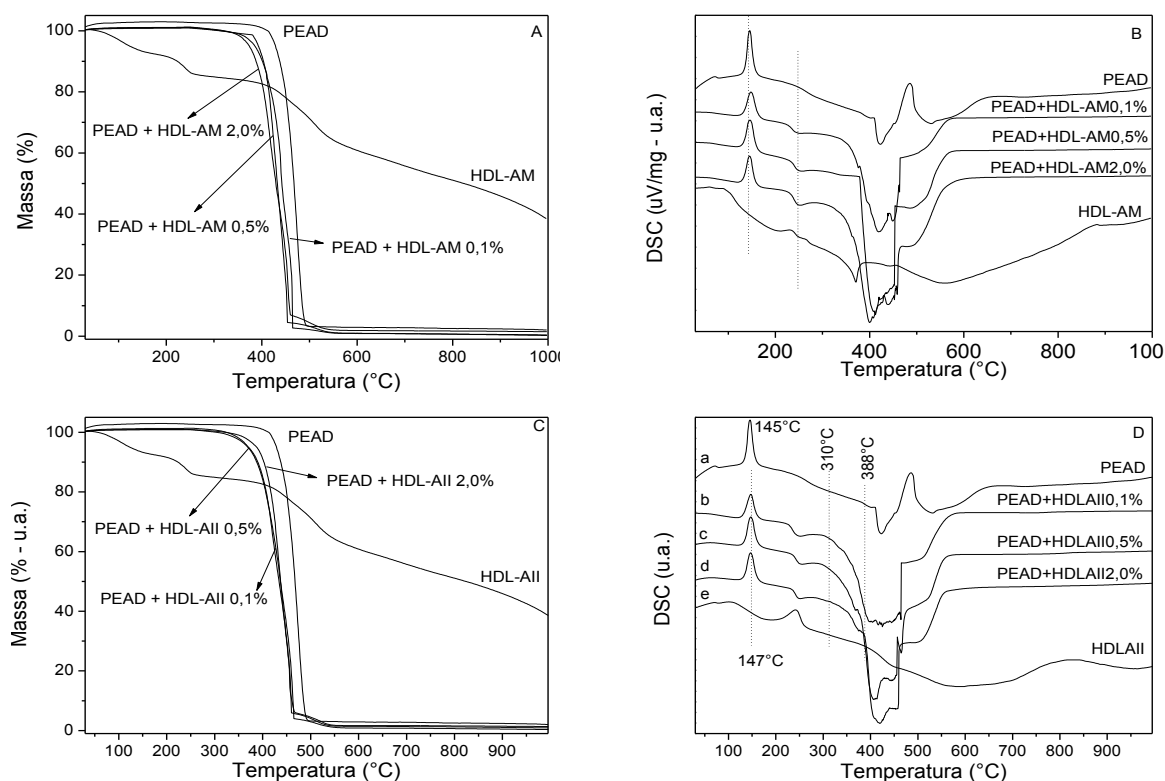


Figura 41: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) DA MATRIZ DE PEAD, DAS CARGAS E DOS COMPÓSITOS: A e C – TGA e B e D – DSC.

Para a carga HDL-AII ocorrem as mesmas mudanças observadas, no entanto, quando da utilização de 2,0 % de carga ocorre um aumento no onset de degradação do compósito para valor maior, visualizado na figura 41C com temperatura de 388 °C. Ao avaliar a temperatura de fusão da matriz polimérica, observou-se um alargamento da base do pico de DSC, mostrando que o material teve redução de cristalinidade, o que deve ter influenciado nas propriedades térmicas avaliadas para estes compósitos. Outro item interessante observado foi que as cargas apresentam uma alteração significativa nas curvas de DSC na faixa de

240 °C e esta é transferida a matriz polimérica após incorporação por processamento. O mesmo fator é observado quando olhamos a temperatura de 400 a 430 °C na Figura B, onde a carga apresenta uma diminuição na curva de DSC que também é transferida para a matriz polimérica. Esta talvez seja a grande influencia observada na redução da temperatura de degradação dos compósitos, quando da incorporação das cargas no polímero, interferindo na estrutura após extrusão e injeção.

5.2.11 Conclusões Parciais

- As intercalações dos ânions dos corantes foram bem sucedidas pelo método de coprecipitação, conforme resultados de caracterização por DRX, FTIR, TGA/DTA/DSC e MEV;

- Os compósitos preparados por extrusão e injeção apresentam características homogêneas, observando-se apenas delaminação das cargas e não esfoliação;

- Os ensaios mecânicos evidenciam que o corante mais hidrofóbico (AM) intercalado no HDL apresenta aumento nas propriedades elásticas e de tensão, com diminuição no alongamento e tenacidade quando comparado a matriz pura;

- O ADL-All quando incorporado a matriz de PEAD, mostrou boa homogeneidade e distribuição, no entanto não houve esfoliação como esperado com diminuição dos módulos de Young e de tensão máxima e aumento do alongamento e tenacidade;

- Para esfoliação total das cargas com aumento no tempo de extrusão, foi observado que ocorre, no entanto começa a apresentar degradação dos compósitos com surgimento de pontos escuros nos corpos de prova.

- A estabilidade térmica dos compósitos preparados foi um fator negativo observado nos corpos de prova, devido sua degradação oxidativa iniciar em temperaturas menores, porém a utilização de antioxidantes e estabilizantes (não testado neste trabalho) pode corrigir esta deficiência;

6.0 CONCLUSÃO

As sínteses dos HSL e HDL pelo método de coprecipitação foram bem sucedidas, obtendo cargas lamelares com superfície modificada, coloridas e estáveis até 160 °C;

Comparativamente os hidroxissais foram mais fáceis de preparar, com menor consumo de corante em relação aos hidróxidos duplos lamelares;

As cargas dos HSL e HDL possuem estabilidade térmica durante o processamento do PEAD;

Durante o processo de extrusão e injeção os HSL e HDL no tempo de cinco minutos mantém suas águas de hidratação, mostrados por difração de raios X nos compósitos preparados;

Quando adicionados ao PEAD e submetidos ao processamento pelo método de fusão com o uso de extrusora e injetora, as cargas são homogeneamente distribuídas na matriz polimérica;

As propriedades mecânicas dos compósitos para o módulo de Young e tensão máxima se mantiveram ou melhoraram com a adição das cargas dos hidroxissais (HSL) contendo o ânion do corante alaranjado de metila intercalado, diminuindo as mesmas, como ânion alaranjado II intercalado. O inverso foi observado nas propriedades de alongamento e tenacidade para estes compósitos poliméricos.

Para os sais de sódio dos corantes ocorre diminuição do módulo de Young e tensão máxima com aumento de alongamento e tenacidade.

O hidroxissal contendo o ânion cloreto diminui o módulo de Young e a tensão máxima aumentando alongamento e tenacidade com mais de 0,5 % em massa de carga;

Os compósitos poliméricos contendo HDL com o ânion alaranjado de metila aumentam o módulo de Young e a tensão máxima, diminuindo o alongamento e a tenacidade. Para os HDL contendo o ânion alaranjado II intercalado ocorre uma pequena diminuição em relação a matriz pura, mantendo o módulo de Young e tensão máxima aumentando significativamente o alongamento e tenacidade quando

2,0 % em massa de carga foram utilizada, devido provavelmente melhora na cristalinidade do compósito confirmada pela técnica de DSC;

Os sais de sódio dos corantes também apresentaram a mesma resposta dos resultados descritos para os hidroxissais. O HDL-Cl mantém todas as propriedades mecânicas avaliadas próximas a da matriz pura;

Conforme se observou pelas medidas de energia de superfície, as propriedades mecânicas do sistema PEAD/HSL-AM são superiores às propriedades do sistema PEAD/HSL-All. Isso demonstra que o ânion AM é mais hidrofóbico que o ânion All, interagindo mais fortemente com a matriz polimérica. Isso seria o esperado já que o ânion All possui uma hidroxila no anel naftênico, o que o torna mais hidrofílico.

7.0 TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um estudo detalhado de síntese de HSL e HDL com diferentes cátions e avaliar suas propriedades em polímeros termoplásticos pelo método de fusão, usando a técnica de extrusão e Injeção;
- Testar a incorporação das cargas em matriz polimérica pura com a utilização de aditivos antioxidantes e estabilizantes para verificar melhoras na estabilidade dos compósitos em função do tempo de processamento;
- Testar diferentes velocidades de extrusão dos compósitos, para avaliar se ocorrem esfoliações completas em tempos menores das cargas nas matrizes poliméricas sem degradação do polímero;
- Usar outros polímeros termoplásticos pelo método de fusão, para avaliar cargas contendo HSL e HDL com diferentes ânions intercalados;
- Utilizar o software de medidas reológicas simultâneas, para correlacionar com estudos tecnológicos já desenvolvidos com termoplásticos e nanocargas lamelares naturais e sintéticas.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIZAGA, G.G.C. – **Modificação Química de Superfícies de Hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos Mono e Dicarboxílicos**. 137 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Paraná 2008.

ASTM368-10 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (D638-10) - **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 1-16, 2011.

BILLMEYER, F. W. J. **“Textbook of Polymer Science”** – Wiley- Interscience, USA (1984).

BOEHM, H.-P., STEINLE, J. AND VIEWEGER, C. $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 16:265–266, 1977.

BROUGH, I., HAWARD, R.N., HEALEY, G. AND WOOD, A., Scanning electron micrographs of high density polyethylene fracture surfaces. **Polymer**, **45**, 3115-3123, 2004.

BRUCE, D. W.; O'HARE, D. **Inorganic materials**. England, J. Willey, 1992.

CAMARGO, P.H.C., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, **Materials Research**, 12, 1-39, 2009.

CANEVAROLO JR., S.V – **Ciência dos Polímeros** - 2ª edição, São Paulo, Editora Artliber, 2006.

CHENG, L., SHI, W., ZHANG, H., QIN, J., YU, J., TIAN, Y., QING, L., Effect of processing method on the structure and properties of HDPE/EAA/LDHs nanocomposites. **Journal of Thermal Analytical Calorimetry** 112, 1351–1358, 2013.

CLARENCE, N.A.M., NEOGI, P. **Interfacial Phenomena-Surfactant Science Series**, 1 ed. Marcel Dekker, Inc., 1985.

COSTA F.R., WAGENKNECHT, U., HEIRINCH, G., LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties **Polymer Degradation and Stability**, 92, 1813-1823, 2007.

COUTINHO, D. L. A. - “**Desenvolvimento de nanocompósitos PP/ bentonita através da técnica de intercalação por fusão**”. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (2003).

COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 1-13, 2003.

CREPALDI, E.L. E VALIM, J. B., Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **QUÍMICA NOVA**, 21, 300-311, 1998.

CUNHA, M.V.P.O.; CORRÊA J.A.M., Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares a partir da Lama Vermelha. **Cerâmica**, 57, 85-93, 2011.

DEMOURGUES-GUERLOU, L, BRACONNIER, J.J. AND DELMAS, C., Iron-Substituted Nickel Oxyhydroxides and hydroxides Obtained by ChimieDouce. **Journal of Solid State Chemistry**, 104, 359-367, 1993.

DING, P., QU, B., Structure, thermal stability, and photocrosslinking characterization of HDPE/LDH nanocomposites synthesized by melt-intercalation. **Journal Polymer Science B: Polymer Physics** 44, 3165-3172, 2006.

Doak, K. W. – “**Ethylene Polymers**”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “**Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**”, John-Wiley & Sons, New York , 6, 1986.

EL MALKI, K.; DE ROY, A.; BESSE, J.P., Evolution Related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu-Cr-SO₄] AND [Zn-Al-SO₄] - **Nanostructure Materials**, 2, 169-173, 1993.

ESTEVES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A. e TRINDADE, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química. Nova**, 27, 798-806, 2004.

FEITKNECHT, W., GERBER, M.: Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III: über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. **Helvetica Chimica Acta**, 25, 131-137, 1942.

GÉRAUD, E., BOUHENT, M., DERRICHE, Z., LEROUX, F. PRÉVOT, V., FORANO, C., Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II. **Journal of Chemistry of Solids** 68, 818–823, 2007.

GOODWIN, J.W., OTTEWILL, R.H., PELTON, R., Studies on the preparation and characterization of monodisperse polystyrene lattices. **Colloid & Polymer Science**, 257, 65-69, 1979.

HIEMENZ, P.C. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 2 Ed. New York, Marcel, 1986.

HSUEH, H-B., CHEN, C-R., Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, **Polymer**, 44, 5275-5283, 2008.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E., Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, 40, 1511-1575, 2006.

INDIRA, L., DIXIT, M., VISHNU KAMATH, P., Electro synthesis of layered double hydroxide of nickel with trivalent cations. **Journal of Power Sources**, 52, 93-97, 1994.

ISRAELACHVILI, J.N., **Intermolecular and Surface Forces**. 2 ed. London, Academic Press, 1992.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - **IUPAC**. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials, p. 1810, 2007.

JULIEN, C. M.; BALKANSKI, M., Lithium reactivity with III–VI layered compounds. **Materials Science and Engineering B**, 100, 263-270, 2003.

KAWASUMI M; USUKI A; KOJIMA Y; OKADA A; FUKUSHIMA Y; KURAUCHI T; KAMIGAITO O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal Material Research**, 8, 1179-1184, 1993.

KOJIMA Y; USUKI A; KAWASUMI M; OKADA A; FUKUSHIMA Y; KURAUCHI T; KAMIGAITO O., Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. **Journal Materials Research**, 8, 1185-1189, 1993.

KORNMANN, S.; LINDBERG, H. BERGLUND, L.A., Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the structure of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, 42, 4493-4499, 2001.

KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates- novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, 109, 47-54, 2000.

KUMA, K.; PAPLAWSKY, W.; GEDULIN, B.; ARRHENIUS, G., Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals; **9th International Conference on Origins of Life**, Praga, 1989.

LAGALY, G., Pesticide–clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, 18, 205-209, 2001.

LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 65, 553-563, 2004.

LIDE, D.R. AND HAINES, W.M.K., **Handbook of Chemistry and Physics**, 90th Edition, CRC PRESS, Boca Raton, Florida, EUA, 2010.

LIU, L-Y., PU, M., YANG L., LI, D-Q., EVANS, D.G., HE, J., Experimental and theoretical study on the structure of acid orange 7-pillared layered double hydroxide. **Journal Materials Chemistry and Physics**, 106, 422-427, 2007.

LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica**, B29, 1696-1703, 1973.

MANO, E.B. E MENDES, C.L., **Introdução a Polímeros**, 2ª edição Editora Edgard Blücher Ltda., 1999.

MANZI-NSHUTI, C., SONGTIPYA, P., MANIAS, E., JIMENEZ-GASCO, M.M., HOSSENLOPP, J.M., WILKIE, C.A., "Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers" **Polymer**, 50, 3564-3574, 2009.

MARANGONI, R. – **Materiais Multifuncionais obtidos a partir da interface de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. 214 f. Tese (Doutor em Química) Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2009.

MARANGONI, R.; GARDOLINSKI, J.E.F.C.; MIKOWSKI, A. AND WYPYCH, F., PVA nanocomposites reinforced with Zn₂Al LDHs, intercalated with orange dyes. **Journal Solid State Electrochem** 15, 303–311, 2011.

MARTINS, G. A. S., "Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos" **Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A.**, 1999.

Meyers, D., **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. Edition, John Wiley & Sons, INC., 1999.

Meyers, M.A.; Chawla, K.K., **Princípios de Metalurgia Mecânica**, 1ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda. 1982.

Miles D. C. & Briston, J. H. – **“Polymer Technology”**, Temple Press Book, London, 1965.

MORELLI, F.C.; RUVOLO FILHO, A., Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D’água. **Polímeros**,20, 121-125, 2010.

MOYO, L., FOCKE, W.W., HEIDENREICH, D., LABUSCHAGNE, F.J.W.J, RADUSCH, H-J., Properties of layered double hydroxide micro- and nanocomposites. **Materials Research Bulletin** 48, 1218–1227, 2013.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**, 80 f. (Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais– PIPE) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 2007.

NEVES, C. J. A., “Resistência Química de PE’s a Vários Reagentes Químicos” **Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A.** 1999.

NEWMAN, S. P.; JONES, W., Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, 148, 26-40, 1999.

ODIAN, G., "**Principles of Polymerization**", John Wiley- Interscience, New York (1991).

OKADA, T.; MORITA, T. AGAWA, M., Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, 29, 45-53, 2005.

OUVRARD, G.; GUYOMARD, D., Intercalation Chemistry. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 1, 260-267, 1996.

PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A. C. E PESSAN, L.A., Caracterização Estrutural de Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Obtidos por Diferentes Sequências de Mistura. **POLÍMEROS**, 22, 357-363, 2012.

PEREIRA, E.D.A., **Interações entre bicamadas lipídicas e Interfaces hidrofóbicas**. 154 f. (Tese de Doutorado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2003.

PRADHAN, S., COSTA, F.R., WAGENKNECHT, U., JEHNICHEN, D., BHOWMICK, A.K., HEINRICH, G., Elastomer/LDH nanocomposites: Synthesis and studies on nanoparticle dispersion, mechanical properties and interfacial adhesion **European Polymer Journal**, 44, 3122–3132, 2008.

PUROHIT, P.J.; WANG, D-Y.; EMMERLING, F.; THÜNEMANN, A.F.; HEIRICH, G. AND SCHONHALS, A., Arrangement of layered double hydroxide in a polyethylene matrix studies by a combination of complementary methods. **Polymer**, 53, 2245-2254, 2012.

RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N., Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **Materials Research Bulletin**, 38, 731-740, 2003.

RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V., Urea hydrolysis of cobalt (II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. **International Journal of Inorganic Materials**, 3, 901-906, 2001.

RAY, S.S. & OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2001

REICHLER, W.T.; KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S., The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Solid State Ionics**, 22, 135, 1986.

ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P., Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, 220, 91-104, 2003.

DE ROY, A.; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.; **Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry**; Occelli, M. L. and Robson, H. E. - **Synthesis of Microporous Materials**, 1. ed., New York, editor, Van Nostrand Reinhold, 2, 7, 108-169, 1992.

Shaw, D.J., **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 2^a ed. Editora Edgard Blücher Ltd., 1975.

Shaw, D.J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4. Ed., Butterworth Heinemann, Elsevier Science Ltda. 2003.

SEYMOUR, R.B. AND CARRAHER JR., C.E., **Polymer Chemistry**, sixth edition Revised and Expanded, Editora: Marcel Dekker Inc., New York, 1988.

SILVA, A. L. N., **“Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)”**, f. 276, (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999).

SILVA, M.L.N. **Compósitos de Poli(álcool vinílico) PVA com Hidroxissais Lamelares, Intercalados com corantes Aniônicos Azo**, f. 84, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

TAYLOR, R.M., The rapid formation of crystalline double hydroxyl salts and other compounds by controlled hydrolysis. **Clay Minerals**, 19, 591-603, 1984.

USUKI A, KAWASUMI M; KOJIMA Y; OKADA A; KURAUCHI T., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for α -amino acids by ϵ -caprolactam. **Journal of Materials Research** 8, 1174-1178, 1993.

VAIA, R. A.; ISHII, H. & GIANNELIS, E. P., Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructure by Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates - **Chemistry of Materials**, 5, 1694-1696, 1993.

VOGEL, A.I., **Análise Química Quantitativa**. 8ª edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

WU, S./MLEE, L. H., **Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymers Science and Technology**, 12A, Plenum Press, NY, 1980.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K. G., **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 553, 2004.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G., Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, 285, 532–543, 2005.

YANG, J., ZHANG, D., JIANG, S., YANG, J., NIE, J., Synthesis of Y-shaped poly(solketal acrylate)-containing block copolymers and study on the thermoresponsive behavior for micellar aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, 352, 405-414, 2010.

APENDICE

Metodologia seguida para extração dos dados obtidos nos ensaios mecânicos

Sequencia e formulários utilizados nas análises dos ensaios mecânicos.

Programas utilizados: MICROCAL “ORIGIN 6.0” e “ORIGIN 8.0”

Dos dados obtidos no ensaio do corpo de prova a partir da INSTRON e importados através do ORIGIN 8.0, obedecendo aos seguintes passos: No programa aberto, clicar em **file**, depois **import**, em seguida Multiple, selecionar o arquivo com extensão **.raw**, adiciona o arquivo, abrirá à caixa de diálogo, selecionar delimiter **UNKNOWN**, numerical separator: 1000,00; number of columns: colocar 15; minimum number of consistent lines: colocar 100; maximum number of consistent lines: colocar 500; Miscellaneous: When non-Numeric is found in numeric field → START NEW WORKSHEET e clicar OK. Neste momento, costumo salvar o arquivo com seu respectivo nome descrevendo como - dados brutos. A partir deste momento com todos os ensaios abertos, com até 10 corpos de prova ensaiados, escolher os corpos de prova a partir de parâmetros estatísticos do mesmo depois de tracionado, selecionar as colunas B e D conforme figura abaixo e transferir para a coluna de outro arquivo preparado para tratamento estatístico com as devidas correções e ajustes necessários para enquadramento segundo normas SI de unidades.

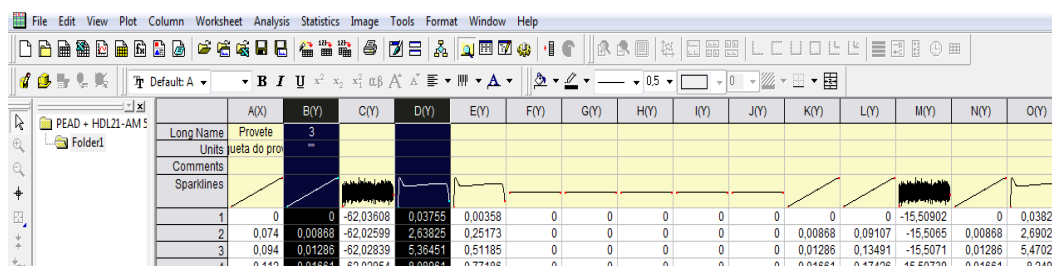


Figura 1. Representação tabela de dados brutos Microcal Origin 8.0.

Estes valores são colados em uma nova tabela conforme modelo na figura 2. Os valores acima descritos, são colados nas colunas EXTENSION1(X) [mm] e LOAD(Y)

[N] para conversão e correções necessárias do tratamento estatístico e obtenção dos valores corrigidos para análise.

	Extension1(X)	Load(Y)	Extension(Y)	Length(Y)	Strain(Y)	Thickness(Y)	Width(Y)	Area(Y)	Stress(Y)
Long N	mm	N	m	m	m	m	m	m ²	Pa
1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6	--	--	--	--	--	--	--	--	--
7	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8	--	--	--	--	--	--	--	--	--
9	--	--	--	--	--	--	--	--	--
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Figura 2. Representação da tabela do MICROCAL ORIGIN 8.0 para tratar dados provenientes do ensaio.

A partir destes valores colados, cada uma das colunas subsequentes, tem uma função inserida para efetivação dos cálculos necessários e devidas conversões de unidades.

Tabela 1: Fórmulas utilizadas para os cálculos e conversões de unidades SI.

Coluna	Fórmula	Conversão de Unidades
Estension1(X)	col(Extension1)*1e-3	de milímetro para metro
Length (Y)	20e-3	de milímetro para metro
Strain (Y)	col(Extension)/col(Length)	%
Thickness (Y)*	3,2xxxe-3	de milímetro para metro
Width (Y)	3,18e-3	de milímetro para metro
Área (Y)	col(Thickness)*col(Width)	De metro para metro quadrado
Stress (Y)	col(Load)/col(Area)	Newton por metro quadrado

* Este cálculo deve ser efetuado com a média aritmética (5 medições /mm) da espessura de cada corpo de prova.

O módulo de elasticidade ou Módulo de Young, é calculado através da reunião de dados das colunas Strain (Y) e Stress (Y), com valores até 0,01 de alongamento excluindo os 4 primeiros valores para minimizar os erros iniciais do ensaio mecânico e garantir que o módulo seja medido em sua máxima ocorrência durante o ensaio e

análise dos resultados, sendo em seguida plotado gráfico com estes valores e efetuada a regressão usando os mínimos quadrados (regressão linear) conforme mostrado na figura 3 abaixo.

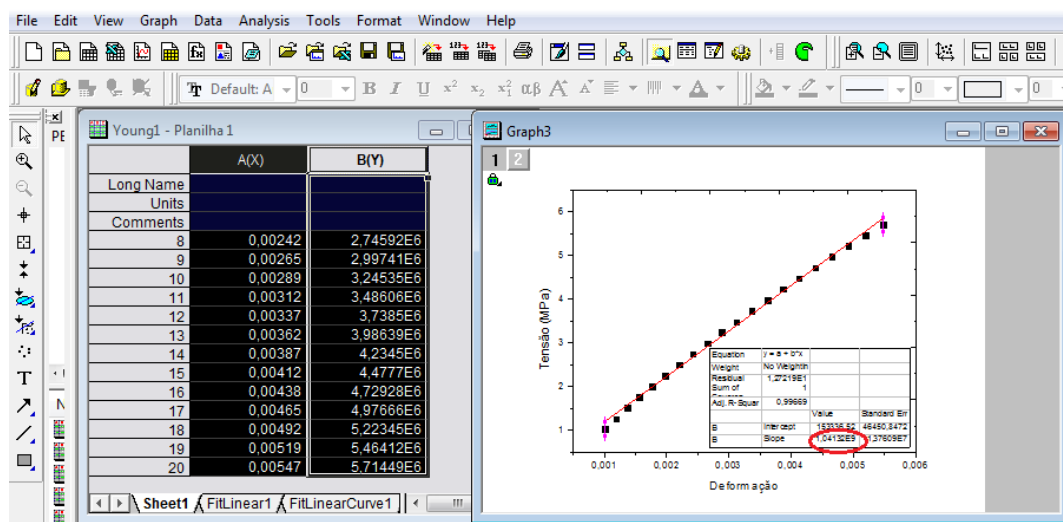


Figura 3. Procedimento para calcular o módulo de Young via Origin8.0.

O coeficiente angular desta regressão nos fornece o módulo de Young, o qual é configurado em megapascal (MPa) para padronização dos valores e transcrição em tabela com os valores para determinação dos mesmos em média e desvio padrão a partir dos termos expressos na figura 4.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name		Módulo Young	Tensão Máxima	Alongamento	Tenacidade
Units		MPa	MPa	%	Mega
Comments		do 5 ao 25 ponto	Coluna Stress	arquivo leitura	
1	1	829,877	21,4315	587,92	103,876
2	2	971,777	25,6833	601,48	124,336
3	3	877,917	23,7384	611,74	118,258
4	4	894,466	24,4887	649,41	128,103
5	5	847,661	24,0061	624,09	121,101
6					
7					
8					
9					
10					
11					

Figura 4. Resultados das análises dos ensaios mecânicos e seus tratamentos estatísticos para uso em gráficos e avaliação de seus comportamentos.

A partir destes resultados, efetuou-se o tratamento estatístico de cada uma das colunas, com determinação dos seus valores médios e desvio-padrão, que

serão utilizados na construção de gráficos em forma de colunas para explicar o comportamento destes agentes de carga na matriz polimérica de PEAD.

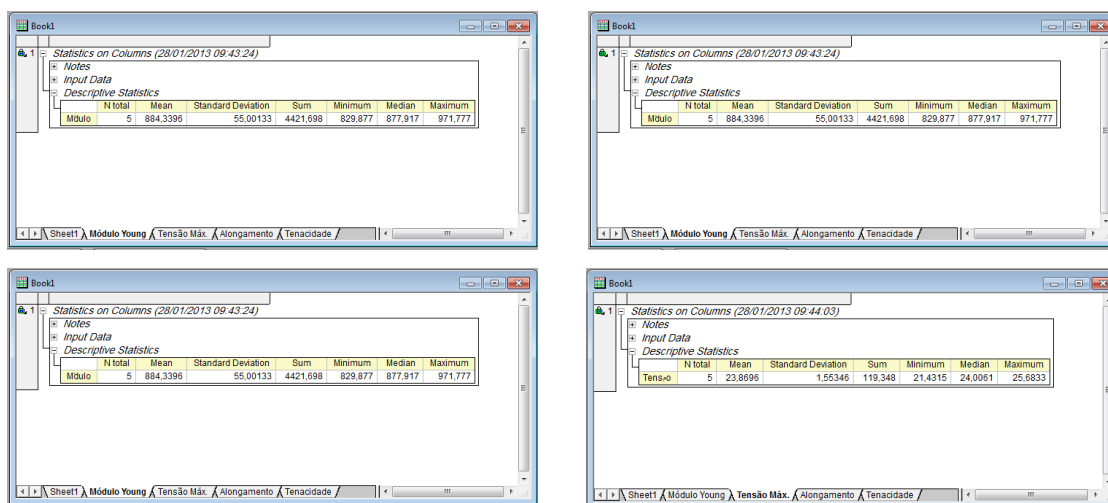


Figura 5. Determinação da média e desvio padrão das análises dos ensaios mecânicos aplicados aos corpos de prova.

A tenacidade para cada corpo de prova ensaiado, é calculado utilizando o programa Microcal Origin 6.0 através da integração do gráfico Strain (X) versus Stress (Y). Esse tratamento dos dados pode ser realizado através dos seguintes passos:

- 1) Seleção e cópia dos dados das colunas Strain (X) versus Stress (Y) (figura 2);
- 2) Distribua estes dados em duas colunas no programa, mantenha as colunas selecionadas;
- 3) Selecione nas barras de ferramentas do programa as opções: Plot, line. Irá gerar o gráfico.
- 4) Com o gráfico selecionado, clique a opção analysis, calculus e integrate.

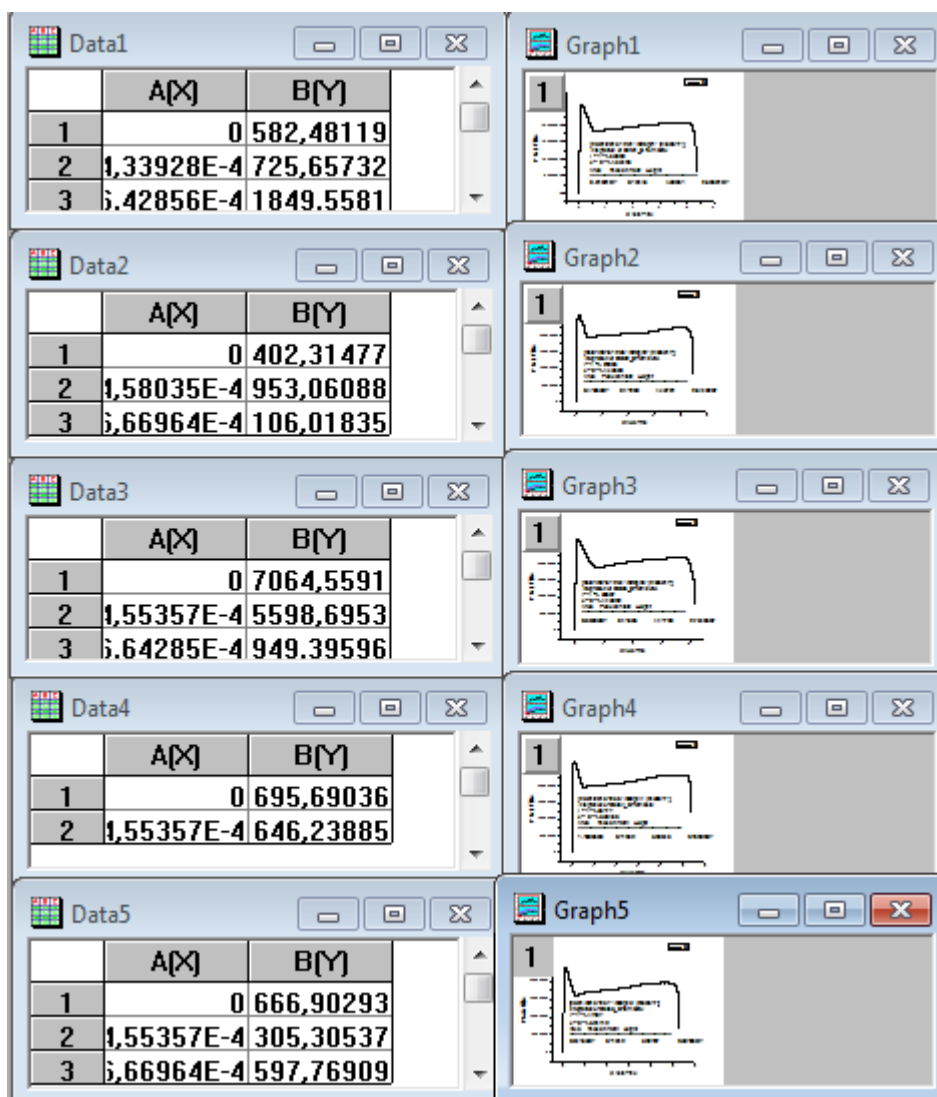


Figura 6. Procedimento para calcular a tenacidade via Microcal Origin 6.0.

Considerações:

- Para o cálculo em porcentagem de alongamento do corpo de prova, usa-se a fórmula que relaciona o aumento do tamanho em relação ao tamanho inicial multiplicado por 100, conforme fórmula a seguir.

$$\%Alongamento = \frac{l}{l_0} . 100$$

Onde: l é o alongamento em mm que o corpo de prova suportou e l_0 é o comprimento inicial do corpo de prova (20 mm).

Anexos

A – Trabalhos apresentados em congressos:

A1 – 20° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais – Joinville - SC, Brasil 04 a 08 de novembro de 2012.

NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) CONTENDO HIDROXISSLAMELAR DE ZINCO, INTERCALADO COM O ÂNION DO CORANTE ALARANJADO II.

A. Zimmermann, S. Jaeger e F. Wypych

CEPESQ – Centro de Pesquisa em Química Aplicada, Departamento de Química;
Universidade Federal do Paraná - P.O. Box 19081, 81531-980 - Curitiba, PR, Brazil.

* Corresponding author - phone: 55-41-3361-3473; fax.: 55-41-33613186.

Ademir Zimmermann: ademirzimmermann@hotmail.com

Fernando Wypych: wypych@ufpr.br

RESUMO

No trabalho é apresentada a síntese e caracterização de um hidroxisslamelar de zinco intercalado com o ânion do corante alaranjado II e utilização desse pigmento como carga em polietileno de alta densidade (PEAD). Para efeito de comparação, compósitos foram também preparados com o sal de sódio do corante. Os corpos de prova foram preparados por extrusão e injeção, seguindo a norma ASTM D638-10 e investigados com relação as suas propriedades mecânicas (módulo de Young, tensão máxima, alongamento e tenacidade). De modo geral, os compósitos obtidos são coloridos e homogêneos demonstrando uma boa dispersão das cargas no polímero, além de uma boa interação. Quando o pigmento é utilizado, as propriedades mecânicas dos compósitos são inferiores ao polímero puro, efeito mais evidenciado para o corante puro. Os hidroxisslamelares surgem como uma classe alternativa de cargas para utilização em polímeros sintéticos.

Palavras-chaves: nanocompósitos poliméricos multifuncionais, intercalação, hidroxisslamelares, propriedades mecânicas.

A2 – 4IWLM - IV International Workshop on Layered Materials – Campinas - SP, Brazil 26th-28th November 2012

High density polyethylene (HDPE) nanocomposites filled with zinc layered hydroxide salts.

ADEMIR ZIMMERMANN, FERNANDO WYPYCH*.

CEPESQ – Research Centre of Applied Chemistry, Department of Chemistry;
Federal University of Paraná - P.O. Box 19081, 81531-980 - Curitiba, PR, Brazil.

*e-mail: wypych@ufpr.br

ABSTRACT

Zinc layered hydroxide salt (ZHS) intercalated with methyl orange anions and co-intercalated with chlorine anions (ZHMO) and solely with chlorine anions (ZHC) were prepared by co-precipitation process. After characterization by X-ray diffraction, the layered material and the sodium MO salt (NaMO) were used as fillers into high density polyethylene (HDPE), submitted to melt compounding and injection molding. Homogeneous composites were obtained and analyzed by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and evaluated its mechanical properties. Improved mechanical properties were obtained when the hydrophobic ZHMO was used as filler, while hydrophilic NaMO and ZHC presented a negative effect in the mechanical properties of HDPE.

Key-words: composite materials; mechanical testing; polyethylene; methyl orange

B - Artigos:

B1 – Journal Polymer Research (2013) 20:224 DOI 10.1007/s10965-013-0224-3
 Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into
 high-density polyethylene composites: first insights

Ademir Zimmermann & Silvia Jaeger & Sonia Faria Zawadzki & Fernando Wypych

Received: 23 April 2013 / Accepted: 14 July 2013 / Published online: 10 August 2013

Springer Science Business Media Dordrecht 2013

Abstract

Using a co-precipitation process, we intercalated zinc layered hydroxide salts (zinc LHS) with anionic orange azo dyes (methyl orange—MO or orange II—OII), co-intercalated with chloride anions; for comparison purposes, we also intercalated zinc LHS with chloride anions only, which furnished ZHC. After XRD characterization, we filled high-density polyethylene (HDPE) with the intercalated materials and submitted them to melt compounding and injection molding. We also obtained control batches of HDPE filled with ZHC, the MO sodium salt, or the OII sodium salt. XRD, thermal (simultaneous TGA/DTA), DSC, SEM, and UV-radiation photo stability analyses confirmed that homogeneous composites were obtained. HDPE filled with zinc LHS intercalated with MO (a probable more hydrophobic anionic azo dye) displayed improved mechanical properties, good interface bonding, and stability to UV photo degradation; the other fillers afforded materials with poorer mechanical properties.

Keywords: Composite materials, Mechanical testing; Polyethylene, Layered hydroxide salts, Orange azo dyes

A. Zimmermann; S. Jaeger F. Wypych (*)Laboratório de Química de Materiais
 Avançados—LAQMA—Departamento de Química, Centro de Pesquisa em
 Química Aplicada—CEPESQ, Curitiba, Brasil, e-mail: wypych@ufpr.br

S. F. Zawadzki - Laboratório de Polímeros Sintéticos—LPS—Departamento de
 Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081,81531-980 Curitiba,
 PR, Brasil

J. Polym. Res. (2013) 20:224DOI 10.1007/s10965-013-0224-3

B2 – Polímeros (aguardando publicação)

Nanocompósitos poliméricos de polietileno de alta densidade contendo hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions derivados de corantes azo.

Ademir Zimmermann^a, Silvia Jaerger^a, Sonia Faria Zawadzki^b, Fernando Wypych^{a*}.

^a Centro de Pesquisa em Química Aplicada - CEPESQ, Laboratório de Química de Materiais Avançados - LAQMA - Departamento de Química. ^bLaboratório de Polímeros Sintéticos - LABPOL - Departamento de Química.

Universidade Federal do Paraná - UFPR, Caixa Postal 19081, Jardim das Américas, 81531-980, Curitiba, PR, Brasil.

* Fone.: 55-41-3361-3473; fax.: 55-41-3361-3186; E-mail.: wypych@ufpr.br

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares de Zn/Al(HDL) na razão molar 2:1, os quais foram intercalados com íons cloreto hidratados e ânions derivados dos corantes azo alaranjado de metila (AM) e alaranjado II (All). Após caracterização, os materiais foram utilizados como cargas em polietileno de alta densidade (PEAD) e nanocompósitos foram preparados por extrusão e injeção, seguindo a norma ASTM D638-10. Os teores de cargas variaram de 0,1 até 2 % (incluindo-se os sais de sódio dos corantes) e os nanocompósitos homogêneos foram avaliados em relação as suas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas. De modo geral, após a adição das cargas existe somente uma pequena influência na temperatura de fusão e cristalização do PEAD. Para os HDL contendo o pigmento intercalado com o ânion do corante AM e sais de sódio de ambos os corantes, as propriedades mecânicas apresentaram um leve aumento do módulo e tensão de ruptura e diminuição do alongamento em relação ao polímero puro e um comportamento inverso foi observado para o ânion All, além do HDL contendo ânions cloreto hidratados.

Palavras chave: polietileno de alta densidade, nanocompósitos, hidróxidos duplos lamelares, corantes azo, intercalação.

C - Informações sobre o polietileno de alta densidade usado nestes trabalhos:

Fornecedor: BRASKEM

Folha de Dados.

Descrição:

A resina HC 7260 LS é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Possui densidade, dureza e rigidez elevados. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência a deformação.

Esta resina não é aditivada, por isso, indicada para uso em aplicações diversas como embalagens de alimentos, remédios, entre outros.

Aplicações:

Caixaria, Caixas para uso industrial, Capacetes, Assentos sanitários, Utilidades domésticas, Brinquedos, Tampas e Palletes.

Processos:

Moldagem por injeção

Propriedades de controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°/2,16Kg)	D-1238	g/10 min	8,0
Densidade	D-792	g/cm ³	0,959

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Módulo de Flexão Secante 2 %	D-790	MPa	1140
Resistência à Tração no Escoamento	D638	MPa	29
Alongamento no Escoamento	D-638	%	7,5
Dureza	D-2240	Shore D/15	63
Resistência ao Impacto Izold	D-256	J/m	35
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental	D1693-B	h/50 %F	5
Temperatura de Deflexão Térmica (0,45MPa)	D-648	°C	76
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	126

^(a) Placa moldada por compressão pelo método ASTM D-1928, procedimento C.

^(b) Condições 100 % Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50 °C.